WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C07D 213/75, 213/80, 213/85, 401/12, 413/12, 417/12, A01N 43/40

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/10016

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

4. April 1996 (04.04.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP95/03636

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. September 1995

(15.09.95)

A1

(30) Prioritätsdaten:

28. September 1994 (28.09.94) DE

CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, MW, SD, SZ, UG).

(81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN,

P 44 34 637.9

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder: HOECHST SCHERING AGREVO GMBH [DE/DE]; Miraustrasse 54, D-13509 Berlin (DE).

(72) Erfinder: JAKOBI, Harald; Großer Hasenpfad 80, D-60598 Frankfurt am Main (DE). KNAUF, Werner; Im Kirschgarten 24, D-65817 Eppstein (DE). SANFT, Ulrich; Burlachin Strasse 8, D-65719 Hofheim (DE). KERN, Manfred; Traminerweg 8, D-55296 Lörzweiler (DE). REUSCHLING, Dieter, Bernd; Beethovenstrasse 27, D-35510 Butzbach (DE). LINKIES, Adolf, Heinz; Loreleistrasse 12, D-65929 Frankfurt am Main (DE). BONIN, Werner, Im Schulzehnten 18, D-65779 Kelkheim (DE).

(54) Title: USE OF SUBSTITUTED PYRIDINES AS PEST-CONTROL AGENTS AND FUNGICIDES

(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE PYRIDINE ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL UND FUNGIZIDE

(57) Abstract

The invention concerns substituted N-(4-pyridyl)-carboxylic acid amides of the formula (I) in which Q is substituted pyridyl, A is hydrogen, alkyl, acyl or aralkyl and Y-Z is an optionally modified hydrocarbon group or Y is a bond or a bivalent group and Z is aryl, O-aryl, cycloalkyl, cycloalkenyl or heterocyclyl, all of which may be substituted. The invention also concerns methods of preparing such compounds, intermediates used in their preparation and their use as pest-control; agents, in particular insecticides, acaricides and nematicides, as well as their use as fungicides.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue substituierte N-(4-Pyridyl)-carbonsäureamide der Formel (I), in der Q für substituiertes 4-Pyridyl steht, A Wasserstoff, Alkyl, Acyl oder Aralkyl bedeutet und Y-Z für einen gegebenenfalls modifizierten Kohlenwasserstoffrest steht oder Y eine Bindung oder ein bivalenter Rest ist und Z Aryl, O-Aryl, Cycloalken, Cycloalken, I oder Heterocyclyl bedeutet, die alle gegebenenfalls substituiert sind, Verfahren zu ihrer Herstellung, Zwischenprodukte bei ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere als Insektizide, Akarizide und Nematizide sowie als Fungizide.

(I)

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
ΑU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungam	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien .	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumanien
ÇA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Słowakci
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	11	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

PCT/EP95/03636

SUBSTITUIERTE PYRIDINE ALS SCHADLINGSBEKAMPFUNGSMITTEL UND FUNGIZIDE
Beschreibung

Substituierte Pyridine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingskämpfungsmittel und Fungizide

Die Erfindung betrifft neue substituierte N-(4-Pyridyl)-carbonsäureamide, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere als Insektizide, Akarizide und Nematizide, sowie als Fungizide.

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte substituierte N-(4-Pyridyl)arylacetamide eine fungizide, akarizide, insektizide und nematizide Wirkung zeigen (vgl. WO 93/04580). Die biologische Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen nicht in allen Anwendungsbereichen zufriedenstellend.

Es wurden neue substituierte N-(4-Pyridyl)-carbonsäureamide der allgemeinen Formel I gefunden, die biologisch aktiv sind.

$$\begin{array}{c|c}
A & O \\
 & Y Z \\
 & R^{3} \\
 & R^{4}
\end{array}$$

Die Erfindung betrifft daher Verbindungen der Formel I und deren N-Oxide und Salze, worin

- R^1 (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Alkinyl, (C₃-C₇)-Cycloalkenyl, (C₂-C₄)-(1) (a) Alkenyloxy; (C2-C4)-Alkinyloxy, (C3-C7)-Cycloalkenyloxy, Halogen- (C_2-C_4) -alkenyl, Halogen- (C_3-C_7) -cycloalkyl, Halogen- (C_2-C_4) alkenyloxy, Halogen-(C3-C7)-cycloalkyloxy, R-O-(C1-C4)-Alkyl, R-O-CO-, R-CO-, Formyl, Halogen-(C1-C4)-alkoxy-(C1-C4)-alkyl, Halogen-(C₁-C₄)-alkoxy-halogen-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxyhalogen-(C₁-C₄)-alkyl, Halogen-(C₁-C₄)-alkoxycarbonyl, Halogen- (C_2-C_4) -alkenyloxy- (C_1-C_4) -alkyl, Halogen- (C_2-C_4) alkenyloxycarbonyl, (C3-C7)-Cycloalkylthio, Halogen-(C1-C4)-Alkylthio, (C3-C7)-Cycloalkylsulfinyl, Halogen-(C1-C4)-alkylsulfinyl, (C_3-C_7) -Cycloalkylsulfonyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkylsulfonyl, (C_2-C_4) -Alkenylthio, (C3-C7)-Cycloalkenylthio, (C2-C4)-Alkenylsulfinyl, (C3-C7)-Cycloalkenylsulfinyl, (C2-C4)-Alkenylsulfonyl, (C3-C7)-Cycloalkenylsulfonyl, lod, Cyano, Cyano-(C1-C4)-alkyl, Nitro, Thiocyanato, (C_1-C_4) -Alkylthio- (C_1-C_4) -alkyl, (C_2-C_4) -Alkenylthio- (C_1-C_4) -alkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkylthio- (C_1-C_4) -alkyl, (C_1-C_4) -Alkylthio-halogen-(C1-C4)-alkyl, Halogen-(C1-C4)-alkylthio-halogen- (C_1-C_4) -alkyl oder Halogen- (C_2-C_4) -alkenylthio- (C_1-C_4) -alkyl bedeutet; und
 - R² Wasserstoff bedeutet oder die obengenannten Bedeutungen von R¹ hat; oder, falls von den vorstehenden Definitionen nicht umfaßt,
 - (b) R¹ wie R² unter (a) definiert ist; und R² wie R¹ unter (a) definiert ist; oder, falls von den vorstehenden Definitionen nicht umfaßt,
 - (c) R^1 (C_1 - C_4)-Alkylthio, (C_1 - C_4)-Alkylsulfinyl oder (C_1 - C_4)Alkylsulfonyl bedeutet oder wie R^1 unter (a) definiert ist; und

 R^2 (C_1 - C_4)-Alkylthio, (C_1 - C_4)-Alkylsulfinyl, (C_1 - C_4)-Alkylsulfonyl, Fluor, Chlor, Brom, (C_1 - C_4)-Alkyl, Halogen-(C_1 - C_4)-alkyl, (C_3 - C_7)-Cycloalkyl, (C_1 - C_4)-Alkoxy oder Halogen-(C_1 - C_4)-alkoxy bedeutet oder wie R^1 unter (a) definiert ist; oder, falls von den vorstehenden Definitionen nicht umfaßt,

- (d) R¹ wie R² unter (c) definiert ist; und R² wie R¹ unter (c) definiert ist;
- (e) R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Haloalkyl, (C_3-C_5) -Cycloalkyl und/oder Halogen- (C_3-C_5) -cycloalkyl bedeuten;
- (f) R (C_1 - C_{10})-Alkyl, (C_2 - C_{10})-Alkenyl, (C_2 - C_{10})-Alkinyl, (C_3 - C_8)Cycloalkyl oder Aralkyl bedeutet,
- (g) A Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Acyl oder Aralkyl bedeutet; Aryl wie unter (4) (a) definiert ist und Aralkyl Aryl- (C_1-C_4) -alkyl bedeutet;
- Y Z zusammen einen (C₁-C₁₅)-Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der unverzweigt oder verzweigt ist und bei dem eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei CH₂-Gruppen durch Heteroatomgruppen wie O, NR⁵, S, SO, SO₂ oder SiR⁶R⁷ ersetzt sein können, wobei

R⁵ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Acyl bedeuten, und

 R^6 und R^7 , die gleich oder verschieden sind, unabhängig voneinander (C_1-C_4) -Alkyl, Phenyl und/oder substituiertes Phenyl bedeuten,

4.

und wobei vorstehender (C_1 - C_{15})-Kohlenwasserstoffrest mit oder ohne den möglichen vorgenannten Variationen (Ersatz durch Heteroatomgruppe(n)) gegebenenfalls mit einer oder mehreren, vorzugsweise bis zu drei gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe (C_1 - C_7)-Alkyl, (C_2 - C_4)-Alkenyl, (C_2 - C_4)-Alkinyl, (C_3 - C_7)-Cycloalkyl, (C_3 - C_7)-Cycloalkenyl, Halogen, Halogen-(C_1 - C_4)-alkyl, Halogen-(C_3 - C_7)-cycloalkyl, Halogen-(C_1 - C_4)-alkoxy, Halogen-(C_3 - C_7)-cycloalkoxy, Hydroxy, Cyano und (C_1 - C_4)-Acyl, substituiert ist;

oder, falls von den vorstehenden Definitionen nicht umfaßt,

- (3) Y eine Bindung oder ein bivalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen ist, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren, vorzugsweise bis zu drei gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe (C_1-C_7) -Alkyl, (C_2-C_4) -Alkenyl, (C_3-C_7) -Alkinyl, (C_3-C_7) -Cycloalkyl, (C_3-C_7) -Cycloalkenyl, Halogen, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, Halogen- (C_3-C_7) -cycloalkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy, Halogen- (C_3-C_7) -cycloalkoxy, Hydroxy, Cyano und (C_1-C_4) -Acyl substituiert ist; und
- (4) Z
 - (a) Aryl bedeutet, wobei Aryl eine Phenylgruppe ist, die gegebenenfalls mit einem oder mehreren, vorzugsweise bis zu fünf, insbesondere bis zu drei gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Halogen, (C_3-C_8) -Cycloalkyl, (C_3-C_8) -Cycloalkenyl, Phenoxy, substituiertes Phenoxy, Phenylthio, substituiertes Phenylthio, Phenyl, substitutiertes Phenyl, Nitro, -CO-R⁸, Acetoxy, Hydroxy, Cyano, SiR⁹R¹⁰R¹¹, O-SiR⁹R¹⁰R¹¹, NR¹²R¹³, S(O)R¹⁴, SO₂R¹⁴, (C_1-C_{12}) -Alkyl, (C_2-C_{12}) -Alkenyl, (C_1-C_{12}) -Alkoxy, (C_3-C_7) -Cycloalkoxy, (C_1-C_{12}) -Alkylthio und (C_3-C_7) -Cycloalkylthio substituiert ist, wobei in vorstehenden (C_1-C_{12}) -Alkyl, (C_2-C_{12}) -Alkenyl, (C_1-C_{12}) -Alkoxy und (C_1-C_{12}) -Alkylthio gegebenenfalls eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu 3 CH₂-Gruppen durch CO

und/oder Heteroatome/Gruppen, wie O, S, SO, SO₂, NR⁵ oder SiR⁶R⁷ ersetzt sind; und wobei vorstehendes (C_1 - C_{12})-Alkyl, (C_1 - C_{12})-Alkenyl, (C_1 - C_{12})-Alkoxy und (C_1 - C_{12})-Alkylthio mit oder ohne die möglichen vorgenannten Variationen (Ersatz durch CO und/oder Heteroatomgruppe(n)) einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei, im Falle von Halogen bis zur maximalen Anzahl, gleiche oder verschiedene Reste aus der Reihe Halogen, Halogen-(C_1 - C_4)-alkoxy, Hydroxy, (C_3 - C_8)-Cycloalkyl, (C_3 - C_8)-Cycloalkenyl, (C_1 - C_4)-Acyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Phenoxy, substituiertes Phenoxy, Phenylthio und substituiertes Phenylthio tragen können; und

R⁵, R⁶ und R⁷ die Bedeutungen wie oben unter (2) haben;

 R^8 (C_1 - C_7)-Alkyl, Halogen-(C_1 - C_7)-alkyl, (C_3 - C_7)-Cycloalkyl, Halogen-(C_3 - C_7)-cycloalkyl, (C_1 - C_7)-Alkoxy, (C_1 - C_7)-Alkylthio, Phenyl oder substituiertes Phenyl bedeutet;

 R^9 , R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander (C_1 - C_4)-Alkyl, Phenyl und/oder substituiertes Phenyl bedeuten;

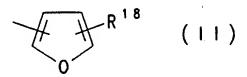
 R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl und/oder (C_1-C_4) -Acyl bedeuten;

 R^{14} (C₁-C₁₀)-Alkyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl bedeutet; oder

(b) im Falle, daß Y keine direkte Bindung darstellt, auch O-Aryl bedeuten kann; wobei Aryl wie oben unter (4) (a) definiert ist; oder

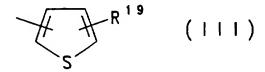
(C3-C8)-Cycloalkyl oder (C5-C8)-Cycloalkenyl bedeutet, wobei eine (c) CH₂-Gruppe des Carbocyclus durch NR¹⁵ ersetzt sein kann; und R¹⁵ Phenyl oder substituiertes Phenyl bedeutet; und vorstehendes (C3-C8)-Cycloalkyl- oder (C5-C8)-Cycloalkenyl gegebenenfalls mit einem oder mehreren, vorzugsweise bis zu drei, im Falle von Halogen bis zur Maximalanzahl an gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe (C₁-C₁₈)-Alkyl, (C₂-C₁₈)-Alkenyl, (C₂-C₁₈)-Alkinyl, (C₁-C₁₂)-Alkoxy, (C₁-C₁₂)-Alkanoyloxy, (C₂-C₁₂)-Acyl, (C_1-C_{12}) -Alkyl-oxycarbonyl, (C_2-C_{18}) -Alkandiyl, (C_1-C_{18}) -Alkandiyldioxy, (C₁-C₁₃)-Alkyl-oximino, (C₁-C₁₈)-Alkyliden, SiR⁹R¹⁰R¹¹, NR¹⁶R¹⁷, Hydroxyl, Oxo, Halogen oder Aryl substituiert ist und in den vorstehend genannten ersten 11 Kohlenwasserstoff-Resten eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei CH2-Gruppen durch Heteroatome/Gruppen, wie O, S, SO, SO2, NR⁵ oder SiR⁶R⁷ ersetzt sein können, wobei R⁵, R⁶ und R⁷ die Bedeutungen wie unter (2) haben und worin darüber hinaus 3 bis 6 C-Atome dieser Kohlenwasserstoff-Reste einen Cyclus bilden können und diese Kohlenwasserstoff-Reste mit oder ohne den Variationen (Ersatz von CH2 und/oder Cyclusbildung) weiterhin gegebenenfalls mit einem oder mehreren, vorzugsweise bis zu drei, im Falle von Halogen bis zur Maximalanzahl an gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Halogen, Halogenalkyl, vorzugsweise mit bis zu 6 C-Atomen, Cycloalkyl, vorzugsweise mit 3-7 C-Atomen, Acyl, vorzugsweise mit bis zu 6 C-Atomen, Phenoxy, substituiertes Phenoxy, Phenyl, substituiertes Phenyl, Phenylthio und substituiertes Phenylthio substituiert sind; R⁹, R¹⁰, R¹¹ und Aryl die Bedeutungen wie unter (4) (a) haben; und R¹⁶ und R¹⁷ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander (C₁-C₄)-Acyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, Phenyl und/oder substituiertes Phenyl bedeuten; oder

(d) einen Furyl-Rest der Formel II bedeutet



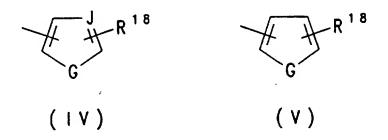
worin R¹⁸ Wasserstoff, Halogen, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, Cyano, Nitro, (C_1-C_4) -Alkyl, Phenyl, (C_1-C_4) -Alkoxy oder Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy bedeutet; oder

(e) einen Thienyl-Rest der Formel III bedeutet



worin R^{19} Wasserstoff, Halogen, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, Cyano, Nitro, (C_1-C_4) -Alkyl, Phenyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy oder Thienyl bedeutet; oder

(f) falls von den vorstehenden Definitionen nicht umfaßt, einen Rest der Formel IV oder V bedeutet



worin R^{18} wie oben unter (4) (d) definiert ist, J N oder CH bedeutet, und G O, NR^{20} oder S bedeutet, mit der Maßgabe, daß falls J \neq N ist, dann G für NR^{20} steht, wobei R^{20} Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Acyl, Phenylsulfonyl oder substituiertes Phenylsulfonyl bedeutet; oder

(g) einen Rest aus der Reihe gegebenenfalls substituiertes Naphthyl,Dihydronaphthyl, Tetrahydronaphthyl, Decahydronaphthyl;

gegebenenfalls substituiertes Indolyl;

- 1,3-Benzodioxolyl, 2,6-Dimethyl-4-morpholinyl und 1-Adamantyl bedeutet; oder
- (h) einen Rest der Formel VI bedeutet

$$(R^{21})_4$$

$$0 Y^2$$

$$(VI)$$

worin R^{21} für gleiche oder verschiedene Reste steht und die unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy, NO₂, CN, (C_1-C_4) -Alkylcarbonyl, Formyl, Phenoxy und/oder substituiertes Phenoxy bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens 2 der Reste R^{21} ausgewählt werden aus der Reihe Wasserstoff und Fluor;

und Y² Pyridyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Triazinyl, Benzoxazolyl oder Benzthiazolyl bedeutet, welche gegebenenenfalls mit einem oder mehreren, vorzugsweise bis zu drei gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy, Nitro, Cyano und (C_1-C_4) -Alkanoyl substituiert sind; oder

(i) einen Rest der Formel VII bedeutet

$$-\sqrt{\sum_{\chi^2-\chi^3}} R^{22} \qquad (VII)$$

worin eine der Gruppen X² oder X³ N ist und die andere CH bedeutet;

R²² -W-R²³, Phenyl oder substituiertes Phenyl bedeutet;

W O oder S bedeutet; und

 R^{23} (C₁-C₇)-Alkyl, Halogen-(C₁-C₇)-alkyl, (C₁-C₇)-Alkoxy, Halogen-(C₁-C₇)-alkoxy, Naphthyl oder Phenyl bedeutet, wobei, falls von der vorstehenden Definitionen nicht umfaßt, jeder der genannten Reste mit einem oder mehreren, vorzugsweise bis zu drei, im Falle von Halogen bis zur maximalen Anzahl an gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Halogen, (C₁-C₁₀)-Alkyl, Halogen-(C₁-C₇)-alkyl, Hydroxy-(C₁-C₇)-alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxymethyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Halogen-(C₁-C₄)-alkoxy, Phenoxy, substituiertes Phenoxy, Phenyl, substituiertes Phenyl, Cyano, Nitro, Hydroxy, (C₁-C₄)-Alkanoyloxy oder Benzyloxy substituiert sein kann.

In den obigen Formeln I bis VII und im folgenden ist, falls im einzelnen nicht anders definiert, unter "Halogen" ein Fluor-, Chlor-, Brom- oder lodatom, vorzugsweise ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, insbesondere ein Fluor- oder Chloratom, zu verstehen;

unter dem Ausdruck "Alkyl" ein unverzweigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest wie z.B. der Methyl-, Ethyl-, Propyl-, 1-Methylethyl-, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl- oder 1,1-Dimethylethylrest, der Pentyl, 2-Methylbutyl- oder der 1,1-Dimethylpropylrest, der Hexyl-, Heptyl-, Octylrest oder 1,1,3,3-Tetramethylbutylrest, der Nonyl-, Decyl-, Undecyl- oder Dodecylrest und dergleichen;

unter den Ausdrücken "Alkenyl" und "Alkinyl" von diesen Alkylresten abgeleitete ungesättigte Reste;

unter dem Ausdruck "Alkoxy" eine Alkoxygruppe, deren Kohlenwasserstoffrest die unter dem Ausdruck "Alkyl" angegebene Bedeutung hat;

unter dem Ausdruck "Cycloalkyl" vorzugsweise die Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- oder Cyclooctylgruppe;

unter dem Ausdruck "Cycloalkenyl" einen von diesen Cycloalkylresten abgeleiteten ungesättigten Rest;

unter dem Ausdruck "Cycloalkoxy" eine Cycloalkoxygruppe, deren Kohlenwasserstoffrest die unter "Cycloalkyl" angegebene Bedeutung hat;

unter dem Ausdruck "Alkylthio" eine Alkylthiogruppe, deren Kohlenwasserstoffrest die unter dem Ausdruck "Alkyl" angegebene Bedeutung hat:

unter dem Ausdruck "Halogenalkyl" eine unter dem Ausdruck "Alkyl" genannte Alkylgruppe, in der eines oder mehrere Wasserstoffatome durch die obengenannten Halogenatome, bevorzugt Chlor oder Fluor, ersetzt wird, wie beispielsweise die Trifluormethylgruppe, die 2,2,2-Trifluorethylgruppe, die Chlormethyl-, Fluormethylgruppe, die Difluormethylgruppe oder die 1,1,2,2-Tetrafluorethylgruppe (entsprechendes gilt für "Halogenalkenyl", "Halogencycloalkyl" und "Halogencycloalkenyl");

unter dem Ausdruck "Halogenalkoxy" eine Halogenalkoxygruppe, deren Halogen-Kohlenwasserstoffrest die unter dem Ausdruck "Halogenalkyl" angegebene Bedeutung hat; auch bei den anderen, hier im einzelnen nicht aufgeführten Resten mit dem Zusatz "Halogen" bedeutet dieser Zusatz, daß in diesen Resten ein, mehrere oder alle Wasserstoffatome durch Halogenatome ersetzt sind:

unter dem Ausdruck "substituiertes Phenyl" einen Phenylrest, der einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei, im Falle von Halogen bis zur Maximalanzahl an gleichen oder verschiedenen Substituenten aus der Reihe (C_1-C_{10}) -Alkyl, Halogen- (C_1-C_7) -alkyl, Hydroxy- (C_1-C_7) -alkyl, (C_1-C_7) -Alkoxy, Halogen- (C_1-C_7) -alkoxy, Phenoxy, Phenyl, Nitro, Hydroxy, Cyano, (C_1-C_4) -Alkanoyl, Benzoyl, (C_1-C_4) -Alkanoyloxy, (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl, Halogen, substituiertes Phenoxy, substituiertes Phenyl, Phenoxycarbonyl und Benzyloxy trägt;

unter dem Ausdruck "substituiertes Phenoxy" eine Phenoxygruppe deren Phenylgruppe die unter "substituiertes Phenyl" angegebene Bedeutung hat;

unter "substituiertem Phenylthio" eine Phenylthiogruppe deren Phenylgruppe die unter "substituierem Phenyl" angegebene Bedeutung hat;

unter dem Ausdruck "substituiertes Naphthyl" ein Naphthylrest, der einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Reihe Halogen, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, Cyano, Nitro, (C_1-C_4) -Alkyl, Phenyl, (C_1-C_4) -Alkoxy und Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy trägt; (entsprechendes gilt auch für teilweise oder vollständig hydrierte Naphthylreste);

unter dem Ausdruck "substituiertes Indolyl" ein Indolylrest, der einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Reihe Halogen, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, Cyano, Nitro, (C_1-C_4) -Alkyl, Phenyl, (C_1-C_4) -Alkoxy und Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy trägt;

unter dem Ausdruck "substituiertes Amino" eine Aminogruppe, die mit einer oder zwei (C_1-C_4) -Alkylgruppen oder einer (C_1-C_4) -Alkanoylgruppe substituiert ist;

unter einem "Kohlenwasserstoffrest" einen von Methan oder geradkettigen oder verzweigten Alkanen durch Entfernen eines Wasserstoffatoms abgeleiteter Rest, der im Falle von 2 und mehr C-Atomen auch eine oder mehrere Doppel-und/oder Dreifachbindungen enthalten kann;

unter einem "bivalenten Kohlenwasserstoffrest" einen von n-Alkanen oder n-Alkenen durch Entfernen je eines Wasserstoffatoms von den beiden endständigen Kohlenstoffatomen der Kette abgeleiteter Rest, wie Methylen, Ethandiyl, Trimethylen, Tetramethylen;

unter "Acyl" insbesondere einen Alkanoylrest, wie Acetyl, Propionyl oder Butyryl, oder einen Alkyloxycarbonylrest.

Die oben gegebene Erläuterung gilt entsprechend für Homologe bzw. deren abgeleitete Reste.

Die Substituenten an den unter (4) (c) definierten Cycloalkyl- oder Cycloalkenylresten können cis oder trans bezüglich Y stehen; bevorzugt ist die cis-Stellung. Wenn nur ein Substituent vorhanden ist, sollte er in Cyclohexyl vorzugsweise in der 4-Position stehen.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I und deren N-Oxide und Salze, worin

mindestens einer der Reste R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sind, Halogencyclopropyl, (C_1-C_2) -Alkoxymethyl, Halogenmethoxymethyl, Halogenmethoxyhalogenmethyl, Methoxyhalogenmethyl, lod und/oder Cyano bedeutet;

und im Falle, daß nur ein Rest R¹ oder R² die oben angegebene Bedeutung hat, der andere Rest Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, (C_1-C_4) -Alkyl, Halogen- (C_1-C_2) -alkyl, Cyclopropyl, Methoxy oder Ethoxy bedeutet;

R³ und R⁴, die gleich oder verschieden sind, unabhängig voneinander die Bedeutung Wasserstoff oder Fluor besitzen;

A Wasserstoff ist und Y sowie Z wie oben unter (2) bis (5) definiert sind;

insbesondere solche Verbindungen worin mindestens einer der Reste R¹ und R², die gleich oder verschieden sind, Methoxymethyl, lod und/oder Cyano, bedeutet;

und im Falle, daß nur ein Rest R¹ oder R² die oben angegebene Bedeutung hat, der andere Rest Chlor, Brom, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Trifluormethyl oder Methoxy bedeutet;

R³, R⁴ und A jeweils Wasserstoff bedeuten und Y sowie Z wie oben unter (2) bis (5) definiert sind.

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen der Formel I und deren N-Oxide und Salze, worin

- (1) R¹, R², R³, R⁴ und A wie oben unter (1) definiert sind; und
- Y Z zusammen einen wie oben definierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der gegebenenfalls mit einen oder mehreren, vorzugsweise bis zu drei gleichen oder verschieden Resten aus der Reihe (C_1-C_4) -Alkyl, Halogen, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl und Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy substituiert ist;

oder, falls von den vorstehenden Definitionen nicht umfaßt;

(3) Y eine Bindung oder ein bivalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 C-Atomen ist, der gegebenenfalls mit einem oder mehreren, vorzugsweise bis zu drei gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe (C_1-C_4) -Alkyl, Halogen, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl und Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy

substituiert ist; und

(4) Z

- Aryl bedeutet, wobei Aryl eine Phenylgruppe ist, die gegebenenfalls (a) mit einem oder mehreren, vorzugsweise bis zu fünf, insbesondere bis zu drei gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Halogen, (C3-C8)-Cycloalkyl, Phenoxy, substituiertes Phenoxy, Phenylthio, substituiertes Phenylthio, Phenyl, substitutiertes Phenyl, (C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₂-C₁₂)-Alkenyl, (C₁-C₁₂)-Alkoxy und (C1-C12)-Alkylthio substituiert ist, wobei in vorstehenden (C1-C12)-Alkyl, (C2-C12)-Alkenyl, (C1-C12)-Alkoxy und (C1-C12)-Alkylthio gegebenenfalls eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu 3 CH2-Gruppen durch CO und/oder Heteroatome/Gruppen, wie O, S, SO, SO₂, NR⁵ oder SiR⁶R⁷ ersetzt sind; und wobei vorstehendes (C1-C12)-Alkyl, (C1-C12)-Alkenyl, (C1-C12)-Alkoxy und (C1-C12)-Alkylthio mit oder ohne den möglichen vorgenannten Variationen (Ersatz durch CO und/oder Heteroatomgruppe(n)) einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu zwei, im Falle von Halogen bis zur maximalen Anzahl, gleiche oder verschiedene Reste aus der Reihe Halogen, Phenyl, substituiertes Phenyl, Phenoxy, substituiertes Phenoxy, Phenylthio und substituiertes Phenylthio tragen können; und
 - R⁵, R⁶ und R⁷ die Bedeutungen wie oben unter (2) haben; oder
- (b) im Falle, daß Y keine direkte Bindung darstellt, auch O-Aryl bedeuten kann; wobei Aryl wie oben unter (4) (a) definiert ist; oder
- (c) Cyclohexyl bedeutet, das mit einem oder mehreren Resten, vorzugsweise mit einem Rest aus der Reihe (C_1 - C_{18})-Alkyl, (C_2 - C_{18})-Alkenyl, (C_2 - C_{18})-Alkinyl, (C_1 - C_{12})-Alkoxy, (C_1 - C_{12})-Alkanoyloxy, (C_1 - C_{12})-Alkyl-oxycarbonyl, SiR 9 R 10 R 11 und Aryl

substituiert ist und in den vorstehend genannten ersten 6
Kohlenwasserstoff-Resten eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei CH₂-Gruppen durch O ersetzt sein können, und worin darüber hinaus 3 bis 6 C-Atome dieser Kohlenwasserstoff-Reste einen Cyclus bilden können;

R⁹, R¹⁰ und R¹¹ die Bedeutungen wie eingangs unter (4) (a) haben und Aryl wie oben definiert ist;

- (d) einen Rest aus der Reihe gegebenenfalls substituiertes Naphthyl und gegebenenfalls substituiertes Tetrahydronaphthyl bedeutet;
- (e) einen Rest der Formel VI bedeutet, worin R²¹ für gleiche oder verschiedene Reste steht, die unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen und/oder Methyl bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens 2 der Reste R²¹ ausgewählt werden aus der Reihe Wasserstoff und Fluor;

und Y² Pyridyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Triazinyl, Benzoxazolyl oder Benzthiazolyl bedeutet, welche gegebenenenfalls mit einem oder mehreren, vorzugsweise bis zu drei gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Halogen, Methyl, Methoxy und Trifluormethyl substituiert sind;

insbesondere solche Verbindungen der Formel I, worin

- (1) R¹, R², R³, R⁴ und A wie oben unter (1) definiert sind; und
- Y Z zusammen einen (C₁-C₁₅)-Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der unverzweigt oder verzweigt ist und bei dem eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei CH₂ durch Heteroatomgruppen, wie O oder S ersetzt sein können,

und wobei vorstehender (C₁-C₁₅)-Kohlenwasserstoffrest mit oder ohne den möglichen vorgenannten Variationen (Ersatz durch Heteroatomgruppe(n)) gegebenenfalls mit einer oder mehreren, vorzugsweise bis zu drei gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor und Trifluormethyl substituiert ist;

oder, falls von den vorstehenden Definitionen nicht umfaßt,

- (3) Y eine Bindung oder ein bivalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 2
 C-Atomen ist, der mit einer oder mehreren, vorzugsweise bis zu drei
 gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Methyl, Ethyl, Fluor,
 Chlor und Trifluormethyl substituiert ist; und
- (4) Z
 - (a) Aryl bedeutet, wobei Aryl eine Phenylgruppe ist, die gegebenenfalls mit einem oder mehreren, vorzugsweise bis zu fünf, insbesondere bis zu drei gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Phenoxy, substituiertes Phenoxy, Phenylthio, substituiertes Phenylthio, (C₁-C₁₂)-Alkoxy und(C₁-C₁₂)-Alkylthio substituiert ist, wobei in vorstehendem (C₁-C₁₂)-Alkoxy und (C₁-C₁₂)-Alkylthio gegebenenfalls eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu 3 CH₂-Gruppen durch O ersetzt sind; und wobei vorstehendes (C₁-C₁₂)-Alkoxy und (C₁-C₁₂)-Alkylthio mit oder ohne den möglichen vorgenannten Variationen (Ersatz durch O) einen oder mehrere, vorzugsweise einen, im Falle von Halogen bis zur maximalen Anzahl, gleiche oder verschiedene Reste aus der Reihe Halogen, Phenyl, substituiertes Phenyl, Phenoxy und substituiertes Phenoxy, tragen können; oder
 - (b) im Falle, daß Y keine direkte Bindung darstellt, auch O-Aryl bedeuten kann; wobei Aryl wie oben unter (4) (a) definiert ist; oder

- (c) Cyclohexyl bedeutet, das in 4-Position mit einem Rest aus der Reihe (C₃-C₁₈)-Alkyl oder Aryl substituiert ist und Aryl die Bedeutung wie unter (4) (a) hat; oder
- d) eine Gruppe der Formel VI bedeutet

und Y² Pyridyl, Pyrimidinyl, Triazinyl und Benzoxazolyl bedeutet und gegebenenfalls mit einem oder mehreren, vorzugsweise bis zu drei gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Fluor, Chlor, Trifluormethyl, Methyl und/oder Methoxy substituiert ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die entsprechenden Pyridin-N-oxide der Verbindungen der Formel I. Sie werden durch Oxidation der Verbindungen der Formel I mit Wasserstoffperoxid oder einer Persäure, wie Perbenzoesäure, Peressigsäure, Monoperphthalsäure oder Caroscher Säure, erhalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbindungen der Formel I in Form der freien Base oder eines Säureadditionssalzes. Säuren, die zur Salzbildung herangezogen werden können, sind anorganische Säuren, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Malonsäure, Oxalsäure, Fumarsäure, Adipinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure.

Die Verbindungen der Formel I weisen zum Teil ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome auf. Es können daher Racemate und Diastereomere auftreten. Die Erfindung umfaßt sowohl die reinen Isomeren als auch deren Gemische. Die Gemische von Diastereomeren können nach gebräuchlichen Methoden, z.B. durch selektive Kristallisation aus geeigneten Lösungsmitteln oder durch Chromatographie in die Komponenten aufgetrennt werden. Racemate können nach üblichen Methoden in die Enantiomeren aufgetrennt werden, so z.B. durch Salzbildung mit einer optisch aktiven Säure, Trennung der diastereomeren Salze und Freisetzung der reinen Enantiomeren mittels einer Base.

Die N-(4-Pyridyl)-carbonsäureamide der Formel I können nach Standardmethoden aus 4-Aminopyridinen der Formel VIII, in denen A, R¹, R², R³ und R⁴ wie oben definiert sind, und Carbonsäuren oder deren Abkömmlingen der Formel IX, in denen Y und Z wie oben definiert sind und L für eine Abgangsgruppe, bevorzugt Hydroxy oder Chlor, steht, hergestellt werden [z.B.: Methoden der Organischen Chemie/Houben-Weyl (J. Falbe, Ed.), 4. Aufl., Bd. E5, Teil 2, S. 934-1135, Thieme, Stuttgart 1985].

Die vorgenannte Reaktion wird in einem Temperaturbereich zwischen 10°C und dem Siedepunkt des Reaktionsgemisches gegebenenfalls in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie Dichlormethan, Toluol, Chlorbenzol oder Xylol, durchgeführt. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Verbindungen der Formel IX sind im Handel erhältlich oder können nach im Prinzip bekannten Verfahren erhalten werden [z.B.: Indian J. Chem. 24, 71 (1985); J. Chem. Soc 4299 (1954); J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 2763 (1991); J. Org. Chem. 11, 798 (1946); J. Med. Chem. 22, 1068 (1979); J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1926 (1987); Synthesis 63 (1991); Tetrahedron 45, 5895 (1989)].

Verbindungen der Formel VIII, in denen A Wasserstoff ist und R¹, R², R³ und R⁴ wie oben unter (1) definiert sind, sind zum Teil neu und ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel VIII, worin

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Halogencyclopropyl, (C₁-C₂)-Alkoxymethyl, Halogenmethoxymethyl, Halogenmethoxyhalogenmethyl, Methoxyhalogenmethyl oder Cyano bedeuten; oder

nur einer der Reste R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung hat, der andere Rest Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl, Halogen- (C_1-C_2) -alkyl, Cyclopropyl, Methoxy oder Ethoxy bedeutet; und

A. R³ und R⁴ jeweils Wasserstoff bedeuten;

insbesondere solche Verbindungen, worin

R¹ Methoxymethyl bedeutet;

R² Halogen, Cyano oder Methoxy bedeutet und

A, R³ und R⁴ jeweils Wasserstoff bedeuten.

Verbindungen der Formel VIII können zum Teil nach im Prinzip bekannten Methoden hergestellt werden [z.B.: J. Med. Chem. 32, 1970 (1989); J. Prakt. Chem. 331, 369 (1989); J. Prakt. Chem. 327, 521 (1985); J. Gen. Chem. UdSSR (1959), 898].

In einigen Fällen sind die oben genannten Methoden zur Herstellung von Verbindungen der Formel VIII nur bedingt oder überhaupt nicht geeignet. In diesen Fällen wurde ein neues Verfahren angewandt, das ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist und im folgenden beschrieben wird.

Die Erfindung betrifft daher ferner ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formei VIII, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Verbindungen der Formel X, in welcher R¹, R², R³ und R⁴ wie oben definiert sind und R' ein Substituent am Benzyl ist, nach bekannten Methoden [R. Huisgen et al., Chem. Ber. 101, 2559 (1968); C. H. Rayburn, W. R. Harlan, H. R. Hammer, J. Am. Soc. 72, 1721 (1950)] reduktiv in die Verbindungen der Formel VIII umwandelt.

Verbindungen der Formel X sind bereits vorgeschlagen worden (deutsche Patentanmeldungen P 43 31 181.4, P 43 31 179.2, P 43 31 180.6).

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I zeichnen sich durch eine hervorragende fungizide Wirkung aus. Bereits in das pflanzliche Gewebe eingedrungene pilzliche Krankheitserreger lassen sich erfolgreich kurativ bekämpfen. Dies ist besonders wichtig und vorteilhaft bei solchen

Pilzkrankheiten, die nach eingetretener Infektion mit den sonst üblichen Fungiziden nicht mehr wirksam bekämpft werden können. Das Wirkungsspektrum der beanspruchten Verbindungen erfaßt verschiedene wirtschaftlich bedeutende, phytopathogene Pilze, wie z.B. Phytophthora infestans, Plasmopara viticola, aber auch Erysiphe graminis und Pyrenophora teres.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich daneben auch für den Einsatz in technischen Bereichen, beispielsweise als Holzschutzmittel, als Konservierungsmittel, in Dichtmassen, in Anstrichfarben, in Kühlschmiermittel für die Metallbearbeitung oder als Konservierungsmittel in Bohr- und Schneidölen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen entweder allein oder in Kombination mit weiteren, literaturbekannten Fungiziden angewendet werden.

Als literaturbekannte Fungizide, die erfindungsgemäß mit den Verbindungen der Formel I kombiniert werden können, sind z.B. folgende Produkte zu nennen: Aldimorph, Andoprim, Anilazine, BAS 480F, BAS 490F, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Bitertanol, Bromuconazol, Buthiobate, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, CGA 173506, Chlobenzthiazone, Chlorthalonil, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram, Dichlofluanid, Dichlomezin, Diclobutrazol, Diethofencarb, Difenconazol (CGA 169374), Difluconazole, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazole, Dinocap, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Edifenfos, Ethirimol, Etridiazol, Fenarimol, Fenfuram, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetate, Fentinhydroxide, Ferimzone (TF164), Fluazinam, Fluobenzimine, Fluquinconazole, Fluorimide, Flusilazole, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetylaluminium, Fuberidazole, Fulsulfamide (MT-F651), Furalaxyl, Furconazol, Furmecyclox, Guazatine, Hexaconazole, ICI ASS 04, Imazalil, Imiben-Conazole, Iprobenfos, Iprodione, Isoprothiolane, KNF 317, Kupferverbindungen wie Cu-oxychlorid, Oxine-Cu, Cu-oxide, Mancozeb,

Maneb, Mepanipyrim (KIF 3535), Metconazol, Mepronil, Metalaxyl, Methasulfocarb, Methfuroxam, MON 24000, Myclobutanil, Nabam, Nitrothalidopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxycarboxin, Penconazol, Pencycuron, PP 969, Probenazole, Propineb, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazol, Prothiocarb, Pyracarbolid, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyroquilon,' Rabenzazole, RH7592, Schwefel, Tebuconazole, TF 167, Thiabendazole, Thicyofen, Thiofanatemethyl, Thiram, Tolclofos-methyl, Tolylfluanid, Triadimeton, Triadimenol, Tricyclazole, Tridemorph, Triflumizol, Triforine, Validamycin, Vinchlozolin, XRD 563, Zineb, Natriumdodecylsulfonate, Natriumdodecylsulfat, Natrium-C13/C15-alkoholethersulfonat, Natriumcetostearylphosphatester, Dioctyl-natrium-sulfosuccinat, Natriumisopropylnaphthalenesulfonat, Natrium-methylenebisnaphthalenesulfonat, Cetyltrimethyl-ammoniumchlorid, Salze von langkettigen primären, sekundären oder tertiären Aminen, Alkyl-propyleneamine, Lauryl-pyrimidiniumbromid, ethoxilierte quarternierte Fettamine, Alkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid und 1-Hydroxyethyl-2-alkylimidazolin.

Die oben genannten Kombinationspartner stellen bekannte Wirkstoffe dar, die zum großen Teil in CH.R Worthing, U.S.B. Walker, The Pesticide Manual, 7. Auflage (1983), British Crop Protection Council beschrieben sind.

Die Wirkstoffe eignen sich weiterhin bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren, Nematoden, Helminthen und Mollusken, ganz besonders bevorzugt zur Bekämpfung von Insekten, Nematoden und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, bei der Tierzucht, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Agras spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Eotetranychus spp., Oligonychus spp., Eutetranychus spp.

Aus der Ordnung der Isopoda, z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp.

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

Aus der Ordung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Blatta orientalis,

Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica, Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus differentialis.

Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung des Isoptera z.B. Reticulitermes spp...

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp.,

Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp..

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. Trichodectes spp., Damalinea spp..

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius,

Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp...

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Doralis fabae, Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelus bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylloides chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonumus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp..

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp.,

Hypobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.. Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans. Aus der Klasse der Helminthen z.B. Haemonchus, Trichostrongulus, Ostertagia. Cooperia, Chabertia, Strongyloides, Oesophagostomum, Hyostrongulus,

Ancylostoma, Ascaris und Heterakis sowie Fasciola und pflanzenschädigende Nematoden z.B. solche der Gattungen Meloidogyne, Heterodera, Ditylenchus, Aphelenchoides, Radopholus, Globodera, Pratylenchus, Longidorus und Xiphinema.

Aus der Klasse der Gastropoda z.B. Deroceras spp., Arion spp., Lymnaea spp., Galba spp., Succinea spp., Biomphalaria spp., Bulinus spp., Oncomelania spp.. Aus der Klasse der Bivalva z.B. Dreissena spp..

Zu den pflanzenparasitären Nematoden, die erfindungsgemäß bekämpft werden können, gehören beispielsweise die wurzelparasitären Bodennematoden wie z.B. solche der Gattungen Meloidogyne (Wurzelgallennematoden, wie Meloidogyne incognita, Meloidogyne hapla und Meloidogyne javanica), Heterodera und Globodera (zystenbildende Nematoden, wie Globodera rostochiensis, Globodera pallida, Heterodera trifolii) sowie der Gattungen Radopholus wie Radopholus similis, Pratylenchus wie Pratylenchus neglectus, Pratylenchus penetrans und Pratylenchus curvitatus;

Tylenchulus wie Tylenchulus semipenetrans, Tylenchorhynchus, wie Tylenchorhynchus dubius und Tylenchorhynchus claytoni, Rotylenchus wie Rotylenchus robustus, Heliocotylenchus wie Haliocotylenchus multicinctus, Belonoaimus wie Belonoaimus longicaudatus, Longidorus wie Longidorus elongatus, Trichodorus wie Trichodorus primitivus und Xiphinema wie Xiphinema index.

Ferner lassen sich mit den erfindungsgemäßen Verbindungen die Nematodengattungen Ditylenchus (Stengelparasiten, wie Ditylenchus dipsaci und Ditylenchus destructor), Aphelenchoides (Blattnematoden, wie Aphelenchoides ritzemabosi) und Anguina (Blütennematoden, wie Anguina tritici) bekämpfen.

Die Erfindung betrifft auch Mittel, die die Verbindungen der Formel I neben geeigneten Formulierungshilfsmitteln enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Wirkstoffe der Formel I im allgemeinen zu 1 bis 95 Gew.-%.

Sie können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem wie es durch die biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben ist. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen daher infrage:

Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wäßrige Lösungen (SC), Emulsionen, versprühbare Lösungen, Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis (SC), Suspoemulsionen (SC), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln, Wachse oder Köder.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in:

Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; van Falkenberg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N.Y., 2nd Ed. 1972-73; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside,
Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden
beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents
and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v.Olphen, "Introduction
to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; Marsden, "Solvents
Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and
Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood,
"Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964;
Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell.,
Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C.
Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix. Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z.B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, Alkyl- oder Alkylphenol-sulfonate und Dispergiermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutylnaphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsaures Natrium enthalten. Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzol-sulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitan-Fettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Pyrophillit oder Diatomeenerde. Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.- 6, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 2 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

Daneben enthalten die genannten Wirkstofformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels Wasser. Staubförmige und granulierte Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge. Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,001 und 10,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,005 und 5 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischungen mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen.

Zu den Schädlingsbekämpfungsmitteln zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, Formamidine, Zinnverbindungen, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.. Bevorzugte Mischungspartner sind

1. aus der Gruppe der Phosphorverbindungen
Acephate, Azamethiphos, Azinphos-ethyl, Azinphosmethyl, Bromophos,
Bromophos-ethyl, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos,
Chlorpyrifos-methyl, Demeton, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methyl sulphone,
Dialifos, Diazinon, Dichlorvos, Dicrotophos, O,O-1,2,2,2Tetrachlorethylphosphorthioate (SD 208 304), Dimethoate, Disulfoton, EPN,
Ethion, Ethoprophos, Etrimfos, Famphur, Fenamiphos, Fenitrothion,
Fensulfothion, Fenthion, Fonofos, Formothion, Heptenophos, Isazophos,
Isothioate, Isoxathion, Malathion, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion,
Salithion, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton-methyl,
Parathion, Parathion-methyl, Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosfolan,
Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl,
Profenofos, Propaphos, Proetamphos, Prothiofos, Pyraclofos, Pyridapenthion,
Quinalphos, Sulprofos, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiometon,

2. aus der Gruppe der Carbamate

Triazophos, Trichlorphon, Vamidothion;

Aldicarb, 2-sec.-Butylphenylmethylcarbamate (BPMC), Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Benfuracarb, Ethiofencarb, Furathiocarb, Isoprocarb, Methomyl, 5-Methyl-m-cu-menylbutyryl(methyl)carbamate, Oxamyl, Pirimicarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Ethyl 4,6,9-triaza-4-benzyl-6, 10-dimethyl-8-oxa7-oxo-5,11-dithia-9-dodecenoate (OK 135), 1-Methylthio(ethylideneamino)-N-methyl-N-(morpholinothio)carbamate (UC 51717);

3. aus der Gruppe der Carbonsäureester
Allethrin, Alphametrin, 5-Benzyl-3-furylmethyl-(E)-(1R)-cis-2,2-di-methyl-3-(2-oxothiolan-3-ylidenemethyl)cyclopropanecarboxylate, Bioallethrin,
Bioallethrin((S)-cyclopentylisomer), Bioresmethrin, Biphenate, (RS)-1-Cyano-1-(6-phenoxy-2-pyridyl)methyl-(1RS)-trans-3-(4-tert.-butylphenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (NCI 85193), Cycloprothrin, Cyhalothrin,
Cypermethrin, Cyphenothrin, Deltamethrin, Empenthrin, Esfenvalerate,
Fenfluthrin, Fenpropathrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Flumethrin, Fluvalinate (D-isomer), Permethrin, Pheothrin ((R)-Isomer), d-Pralethrin, Pyrethrine

(natürliche Produkte), Resmethrin, Tefluthrin, Tetramethrin, Tralomethrin;

- 4. aus der Gruppe der Amidine Amitraz, Chlordimeform;
- aus der Gruppe der Zinnverbindungen Cyhexatin, Fenbutatinoxide;

6. Sonstige

Abamectin, Bacillus thuringiensis, Bensultap, Binapacryl, Bromopropylate, Buprofezin, Camphechlor, Cartap, Chlorobenzilate, Chlorfluazuron, 2-(4-(Chlorphenyl)-4,5-diphenylthiophen (UBI-T 930), Chlorfentezine, Cyclopropancarbonsäure-(2-naphthylmethyl)ester (Ro12-0470), Cyromazin, N-(3,5-Dichlor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluor-1-propyloxy)phenyl)carbamoyl)-2-chlorbenzcarboximidsäureethylester, DDT, Dicofol, N-(N-(3,5-Di-chlor-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenylamino)carbonyl)-2,6-difluorbenzamid (XRD 473), Diflubenzuron, N-(2,3-Dihydro-3-methyl-1,3-thiazol-2-ylidene)-2,4-xylidine, Dinobuton, Dinocap, Endosulfan, Ethofenprox, (4-Ethoxyphenyl)(dimethyl)(3-(3-phenoxyphenyl)propyl)silan, (4-Ethoxyphenyl) (3-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)propyl)dimethylsilan, Fenoxycarb, 2-Fluoro-5-(4-(4-ethoxyphenyl)-4-methyl-1-pentyl)diphenylether (MTI 800), Granulose- und Kernpolyederviren, Fenthiocarb, Flubenzimine, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Gamma-HCH, Hexythiazox, Hydramethylnon (AC 217300), Ivermectin,

2-Nitromethyl-4,5-dihydro-6H-thiazin (SD 52618), 2-Nitromethyl-3,4-dihydrothiazol (SD 35651), 2-Nitromethylene-1,2-thiazinan-3-ylcarbamaldehyde (WL 108477), Propargite, Teflubenzuron, Tetradifon, Tetrasul, Thiocyclam, Triflumuron.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann von 0,00000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,00001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von Endound Ektoparasiten auf dem veterinärmedizinischen Gebiet bzw. auf dem Gebiet der Tierhaltung.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht hier in bekannter Weise wie durch orale Anwendung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Granulaten, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießen (pour-on and spot-on) und des Einpuderns sowie durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion.

Die erfindungsgemäßen neuen Verbindungen der Formel I können demgemäß auch besonders vorteilhaft in der Viehhaltung (z.B. Rinder, Schafe, Schweine und Geflügel wie Hühner, Gänse usw.) eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden den Tieren die neuen Verbindungen, gegebenenfalls in geeigneten Formulierungen (vgl. oben) und gegebenenfalls mit dem Trinkwasser oder Futter oral verabreicht. Da eine Ausscheidung im Kot in wirksamer Weise erfolgt, läßt sich auf diese Weise sehr einfach die Entwicklung von Insekten im Kot der Tiere verhindern. Die jeweils geeigneten Dosierungen und Formulierungen sind insbesondere von der Art und dem

Entwicklungsstadium der Nutztiere und auch vom Befallsdruck abhängig und lassen sich nach den üblichen Methoden leicht ermitteln und festlegen. Die neuen Verbindungen können bei Rindern z.B. in Dosierungen von 0,01 bis 1 mg/kg Körpergewicht eingesetzt werden.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne daß diese darauf beschränkt wäre.

A. Formulierungsbeispiele

- a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile Wirkstoff und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gew.-Teile Wirkstoff, 65 Gew.-Teile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat stellt man her, indem man 40 Gew.-Teile Wirkstoff mit 7 Gew.-Teilen eines Sulfobernsteinsäurehalbesters, 2 Gew.-Teilen eines Ligninsulfonsäure-Natriumsalzes und 51 Gew.-Teilen Wasser mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- d) Ein emulgierbares Konzentrat läßt sich herstellen aus 15 Gew.-Teilen Wirkstoff, 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertem Nonylphenol (10 EO) als Emulgator.

- einem inerten Granulatträgermaterial wie Attapulgit, Bimsgranulat und/oder Quarzsand. Zweckmäßigerweise verwendet man eine Suspension des Spritzpulvers aus Beispiel b) mit einem Feststoffanteil von 30 % und spritzt diese auf die Oberfläche eines Attapulgitgranulats, trocknet und vermischt innig. Dabei beträgt der Gewichtsanteil des Spritzpulvers ca. 5 % und der des inerten Trägermaterials ca. 95 % des fertigen Granulats.
- B. Biologische Beispiele

Beispiel 1: Wirkung auf die Gemeine Spinnmilbe

Mit Gemeinen Spinnmilben (Tetranychus urticae, Vollpopulation) stark befallene Bohnenpflanzen (Phaseolus vulgaris ssp. vulgaris var. nanus) wurden mit einer wäßrigen Zubereitung, die 250 ppm des jeweiligen Wirkstoffs enthielt, bis zum beginnenden Abtropfen gespritzt. Nach 7 Tagen Kultivierung der Pflanzen im Gewächshaus wurde die Mortailität der Spinnmilben (Vollpopulation) überprüft. 100 % Mortalität wurde bei folgenden Beispielen festgestellt: 1, 2, 14, 131, 154

Beispiel 2: Wirkung auf die Obstbaumspinnmilbe

Mit Obstbaumspinnmilben (Panonychus ulmi, Vollpopulation) stark befallene Apfelpflanzen (Malus domestica) wurden mit einer wäßrigen Zubereitung, die 250 ppm des jeweiligen Wirkstoffs enthielt, bis zum beginnenden Abtropfen gespritzt. Nach 9 Tagen Kultivierung der Pflanzen im Gewächshaus wurde die Mortalität der Obstbauspinnmilben (Vollpopulation) überprüft. 100 % Mortalität wurde bei folgenden Beispielen festgestellt:

1, 2, 14, 131, 154

Beispiel 3: Wirkung auf die Schwarze Bohnenblattlaus

Mit Schwarzen Bohnenblattläusen (Aphis fabae, Vollpopulation) stark besetzte Ackerbohnenpflanzen (Vicia faba) wurden mit einer wäßrigen Zubereitung, die 250 ppm des jeweiligen Wirkstoffs enthielt, bis zum beginnenden Abtropfen gespritzt. Nach 3 Tagen Kultivierung der Pflanzen im Gewächshaus wurde die Mortalität der Blattläuse (Vollpopulation) überprüft. 100 % Mortalität wurde bei folgenden Beispielen festgestellt:

1, 2, 14, 131, 154, 259

Beispiel 4: Wirkung auf die Eier der Amerikanischen Baumwollwanze

Filterpapierscheiben mit aufliegenden Eiern (Eialter: 2 Tage) der Amerikanischen Baumwollwanze (Oncopeltus fasciatus) wurden mit jeweils 1ml einer wäßrigen Zubereitung, die 250 ppm des jeweiligen Wirkstoffs enthielt, behandelt. Nach Antrocknung des Belages wurden die Filterpapierscheiben bei Raumtemperatur und maximaler Luftfeuchtigkeit in Petrischalen aufbewahrt. Nach 7 Tagen wurde die ovizide Wirkung ermittelt. 100 % ovizide Wirkung (Mortalität der Eier) wurde bei folgenden Beispielen festgestellt:

2, 14, 78

Beispiel 5: Wirkung auf die Weiße Fliege

Mit Weißen Fliegen (Trialeurodes vaporariorum, 3 Tage alte Eier) stark besetzte Bohnenpflanzen (Phaseolus vulgaris ssp. vulgaris var. nanus) wurden mit einer wäßrigen Zubereitung, die 250 ppm des jeweiligen Wirkstoffs enthielt, bis zum beginnenden Abtropfen gespritzt. Nach 14 Tagen Kultivierung der Pflanzen im Gewächshaus wurde die Mortalität der Weißen Fliegen (Vollpopulation) überprüft. 100 % Mortalität wurde bei folgenden Beispielen festgestellt: 1, 2, 3, 14, 131, 154

Beispiel 6: Wirkung auf die Citrusschmierlaus

Mit Citrusschmierlaus (Planococcus citri, Larven des 2. Entwicklungsstadiums) stark befallene Bohnenpflanzen (Phaseolus vulgaris ssp. vulgaris var. nanus) wurden mit einer wäßrigen Zubereitung, die 250 ppm des jeweiligen Wirkstoffs enthielt, bis zum beginnenden Abtropfen gespritzt. Nach 7 Tagen Kultivierung der Pflanzen im Gewächshaus wurde die Mortalität der Citrusschmierläuse (Vollpopulation) überprüft. 100 % Mortalität wurde bei folgenden Beispielen festgestellt:

2, 14

Beispiel 7: Musca domestica (Stubenfliege)

Der Boden und Deckel einer Petrischale werden auf der Innenseite mit je 3 ml einer wäßrigen Verdünnung eines Spritzpulver Konzentrates, das 250 ppm des jeweiligen Wirkstoffes enthielt, beschichtet. Nach dem Antrocknen des Belages wurde 24 Stunden alte Stubenfliegen (Musca domestica) in die Petrischalen gesetzt und diese mit dem behandelten Deckel verschlossen. Nach 3 Stunden bei Raumtemperatur 20°C wurde die Mortalität der Fliegen überprüft. 100 % Abtötung wurde mit der Verbindung des Beispiels 14 und 259 erhalten.

Beispiel 8: Diabrotica undecimpunctata

Rundes Filterpapier wurde mit je 1 ml der wäßrigen Verdünnung eines Spritzpulverkonzentrates, das 250 ppm des jeweiligen Wirkstoffes enthielt, behandelt und bis zum Abtrocknen offen gelagert. Danach wurde das Filterpapier in den Boden einer Petrischale gelegt und mit je 1 ml Wasser (dest.) beträufelt. Anschließend wurden 10 Larven (L3) von Diabrotica undecimpunctata auf das filterpapier gesetzt, die Petrischale geschlossen und bei 28°C im Dunkeln 48 Stunden aufbewahrt. Danach wurde die Mortalität der Larven bestimmt. 100 % Abtötung wurde mit den Verbindungen der Beispiele 1, 2, 3, 14, 78, 131, 154, 258 und 259 erzielt.

Beispiel 9: Nilaparvarta lugens

Reissaatgut wurde unter Feuchbedingungen angekeimt und in Schalen ca.

10 cm hoch angetrieben. Je 3 Reispflanzen wurden in Glasröhrchen, die mit nasser Watte gefüllt waren gepflanzt und die Blätter der Reispflanzen in eine wäßrige Verdünnung eines Spritzpulverkonzentrates, das 250 ppm des jeweiligen Wirkstoffes enthielt, getaucht. Nach Antrocknen des Belages wurden die Pflanzen mit dem Röhrchen auf dem Boden einer Schale gelegt, in die Schale je 10 Tiere der braunrückigen Reiszikade (Nilaparvata lugens, L3) gesetzt, die Schale verschlossen und bei 25°C aufbewahrt. Die Mortalität der Zikade wurde nach 3 Tagen kontrolliert. 100 % Abtötung wurde mit den Verbindungen der Beispiele 1, 14 und 131 erhalten.

Beispiel 10: Ovizide Wirkung (Manduca sexta)

Petrischalen wurden mit Japanfilterpapier an der Bodeninnenseite belegt und je 20 Stück 1 Tage alte Eier von Manduca sexta auf das Papier gesetzt. Anschließend wurde in die Mitte der Petrischale ca. 1 ml einer künstlichen Insektenfutter-Diät gegeben und die Bodeninnenseite mit Eiern und Futterdiät mit einer wäßrigen Spritzpulversuspension der Versuchsprodukte (250 ppm) entsprechend 600 I/ha besprüht. Nach dem Verschließen der Petrischale und Aufbewahrung über 5 Tage bei Raumtemperatur wurde die Mortalität der Eier festgestellt. 100 % Wirkung erbrachten die Verbindungen der Beispiele 2 und 14.

Beispiel 11: Spodoptera littoralis

Larven (L3) der Schmetterlingsart Spodoptera littoralis wurden in Petrischalen, die etwa 5 ml einer künstlichen Futterdiät enthielt, gesetzt und mit wäßrigen Verdünnungen einer Spritzpulversuspension der zu prüfenden Verbindungen (250 ppm) in einer Aufwandmenge entsprechend 600 I/ha besprüht. Danach wurden die Petrischalen verschlossen und bei

Raumtemperatur 5 Tage lang aufbewahrt. Danach wurde die Mortalität der eingesetzten Tiere bestimmt. 100 % Wirkung erbrachten die Verbindungen der Beispiele 1, 14 und 131.

Beispiel 12: Bekämpfung von Wurzelgallennemathoden

Eine 0,03 % Wirkstoff enthaltende wäßrige Zubereitung wird in einem Glasgefäß angesetzt (Endvolumen 30 ml). Diesem Ansatz werden ca. 5000 frischgeschlüpfte, aktive (mobile) Larven (2. Entwicklungsstadium) von Wurzelgallennemathoden (Meloidogyne incognita) zugesetzt. Nach 48-stündiger Dauerexposition der Nematodenlarven wird der prozentuale Anteil der durch die Einwirkung des Wirkstoffs bewegungslos (immobil) gewordenen Individuen im Vergleich mit den unbehandelten Kontrollen bestimmt. Dieser prozentuale Anteil wird als Prozent nematizide Kontaktwirkung (Prüfungsteil A) bezeichnet.

Nach Abschluß dieses Prüfungsteils wird die gesamte Lösung (Wirkstoff und vorbehandelte Nematodenlarven) in einen Topf mit fünf vorkultivierten Gurkenpflanzen (Cucumis sativus) gegossen (Bodenvolumen 100 ml; Alter der Gurkenpflanzen: 7 Tage nach Aussaat). Durch diese Drenchapplikation reduziert sich der Wirkstoffgehalt auf 0,009 % bezogen auf das Bodenvolumen. Die so behandelten Wirtspflanzen werden anschließend im Gewächshaus weiterkultiviert (25 bis 27°C, zweimal tägliches Gießen). Nach zwei Wochen werden die Wirtspflanzen mit Wurzelballen aus dem mit Nematoden verseuchten Erdgemisch entfernt und von anhaftender Erde befreit. Dabei werden Pflanzenwuchs und Wurzelbildung der Wirtspflanzen visuell beurteilt und protokolliert. Anschließend wird die Anzahl der Wurzelgallen pro Pflanze ausgezählt und mit dem Befall unbehandelter Kontrollpflanzen verglichen. Die Berechnung der prozentualen Befallsminderung als Kriterium für die Wirkungsbeurteilung wird nach der Abbott'schen Formel vorgenommen. Das Ergebnis wird als Prozent nematizide Boden-Drench-Wirkung (Prüfungsteil B) bezeichnet.

Die Verbindungen der Beispiele 1, 14, 131, 3, 78 zeigten in Prüfungsteil A und Prüfungsteil B eine 90 bis 100 %ige Wirkung gegenüber dem Wurzelgallennemathoden Meloidogyne incognita.

39

C. Chemische Beispiele

Beispiel 1

N-(3-Chlor-2-methoxymethyl-4-pyridinyl)-2-[4-(4-chlor-phenoxy)-phenyl]-acetamid:

Zu 0,94 g (3,36 mmol) 4-(4-Chlorphenoxy)-phenylessigsäurechlorid in 40 ml Xylol gab man 0,58 g (3,36 mmol) 4-Amino-3-chlor-2-methoxymethylpyridin und erhitzte 8 Stunden unter Rückfluß. Nach Entfernen des Xylols im Vakuum nahm man den Rückstand in Methylenchlorid auf. Man wusch mit Wasser und 0,1 N wäßriger Natronlauge, stellte die vereinigten wäßrigen Phasen neutral, extrahierte dreimal mit Essigester und trocknete über Natriumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Reinigung des Rückstands durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Essigester:Petrolether = 80:20) erhielt man 0,40 g eines gelben Öls.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.45$ (s,3H), 3,80 (s,2H), 4,62 (s,2H), 6.95 (d,2H), 7,05 (d,2H), 7,32 (m,4H), 7,95 (s,1H), 8,35 (d,1H), 8,45 (d,1H).

Beispiel 2

2-(4-Benzyloxy-phenyl)-N-(3-methoxy-2-methoxymethyl-4-pyridinyl)-acetamid:

Zu 1,55 g (5,95 mmol) 4-Benzyloxyphenylessigsäurechlorid in 60 ml Xylol gab man 10,0 g (5,95 mmol) 4-Amino-2-methoxy-3-methoxymethylpyridin und erhitzte 8 Stunden unter Rückfluß. Nach Entfernen des Xylols im Vakuum nahm man den Rückstand in Methylenchlorid auf. Man wusch mit Wasser und 0,1N wäßriger Natronlauge und ges. wäßriger Natriumchloridlösung, stellte die vereinigten wäßrigen Phasen neutral, extrahierte dreimal mit Essigester und trocknete über Natriumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Reinigung des Rückstands durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Essigester) erhielt man 0,40 g eines gelb-braunen Öls.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3;40 \text{ (s,3H)}, 3,44 \text{ (s,3H)}, 3,72 \text{ (s,2H)}, 4,50 \text{ (s,2H)}, 5,12 \text{ (s,2H)}, 7,05 \text{ (d,1H)}, 7,36 \text{ (m,7H)}, 7,88 \text{ (s,1H)}, 8,27 \text{ (m,2H)}.$

Die Verbindungen der nachfolgenden Tabelle wurden analog zu den Beispielen 1 und 2 erhalten.

Tabelle 1

Nr.	A	R ¹	Ř ²	R ³	R ⁴	Y - Z	Phys. Eigenschaften
3	н	-CH ₂ OCH ₃	-OCH₃	Н	Н	4-Fluor-benzyl	¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 3,42 (s,3H), 3,54 (s,3H), 3,79 (s,2H), 4,51 (s,2H), 7,88 (s,1H).
4	н	-CH ₂ CH ₃	1	Н	Н	4-Trifluormethyl-benzyl	
5	Н	-CH ₂ CH ₃	ı.	Н	Н	4-(4-Chlor-phenoxy)-benzyl	
6	Н	-CH ₂ CH ₃	7 1	н	н	4-(4-Chlor-phenoxy)- phenoxymethyl	
7	н	-CH ₂ CH ₃	1	Н	Н	2-[4-(4-Chlor-phenoxy)- phenoxy]-ethyl	
8	Н	-CH ₂ CH ₃	1	Н	Н	cis-4-Methyl-cyclohexyl	
9	Н	-CH ₂ CH ₃	CN	Н	Н	cis-4-Methylcyclohexyl	
10	н	-CH ₂ CH ₃	CN	Н	Н	4-(4-Chlor-phenoxy)-benzyl	
11	н	-CH ₂ CH ₃	CN	н	н	4-(4-Cyano-phenoxy)- benzyl	

Nr.	Α	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y - Z	Phys. Eigenschaften
12	н	-CH ₂ CH ₃	CN	Н	Н	4-(4-Nitro-phenoxy)-benzyl	
13	Н	-CH ₂ OCH ₃	н	Н	Н	4-(4-Chlor-phenoxy)-benzyl	
14	Н	-CH ₂ OCH ₃	-осн ₃	Н	H	4-(4-Chlor-phenoxy)-benzyl	¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 3,45 (s,3H), 3,59 (s,2H), 3,80 (s,2H), 4,53 (s,2H), 6,95 (d,2H), 7,05 (d,2H), 7,32 (m,4H), 7,92 (s,1H), 8,30 (m,2H).
. 15	Н	-CH ₂ OCH ₃	-OCH ₃	Н	Н	4-Butoxy-benzyl	
16	Н	-CH ₂ OCH ₃	-OCH ₃	Н	н	4-Ethoxy-benzyl	
17	н	-CH ₂ OCH ₃	-OCH ₃	н	н	4-Methoxy-benzyl	
18	Н	-CH ₂ OCH ₃	-OCH ₃	н	н	4-Trifluormethyl-benzyl	
19	Ħ	-CH ₂ OCH ₃	-OCH₃	Н	Н	Naphthalin-1-ylmethyl	
20	Η	-CH ₂ OCH ₃	CI	Н	Н	Biphenylyl-4-ylmethyl	
21	Н	-CH ₂ OCH ₃	CI	Н	Н	4-Benzyloxy-benzyl	
22	Н	-CH ₂ OCH ₃	CI	Н	Н	4-(4-Nitro-phenoxy)-benzyl	·
23	н	-CH ₂ OCH ₃	CI	Н	Н	4-(4,6-Dimethyl-pyrimidin- 2-yloxy)-benzyl	
24	Н	-CH ₂ OCH ₃	CI ,	Н	Н	4-(4-Methoxy-6-methyl- [1,3,5]triazin-2-yloxy)- benzyl	
25	н	-CH ₂ OCH ₃	· CN	Н	Н	4-(4-Chlor-phenoxy)-benzyl	
26	н	-СН ₂ ОСН ₃	CN	н	Н	4-(4,6-Dimethoxy- [1,3,5]triazin-2-yloxy)- benzyl	
27	Н	-CH ₂ OCH ₃	CN	Н	Н	4-Phenoxy-benzyl	
28	Н	-CH ₂ OCH ₃	Br	Н	н	4-(4-Chlor-phenoxy)-benzyl	

Nr.	A	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y - Z	Phys. Eigenschaften
29	Н	-CH ₂ OCH ₃	Br	Н	н	4-(4-Cyano-phenoxy)- benzyl	
30	н	-CH ₂ OCH ₃	Br	Н	Н	4-Butoxy-benzyl	
31	н	-CH ₂ OCH ₃	Br	Н	Н	4-Trifluormethyl-benzyl	
32	Н	-CH ₂ OCH ₃	CN	н	Н	4-(2,3,4,5,6-Pentafluor- phenoxy)-benzyl	
33	Н	-CH ₂ OCH ₃	-OCH ₃	H	Ħ	4-(4-Chlor-phenoxy)- phenoxymethyl	
34	Н	-CH ₂ OCH ₃	-OCH₃	H	н	4-(4-Cyano-phenoxy)- phenoxymethy)	
35	H	-CH ₂ OCH ₃	-OCH₃	I	Н	4-(2,3,4,5,6- Pentafluorphenoxy)- phenoxymethyl	
36	Н	-CH ₂ OCH ₃	-OCH ₃	Н	Н	4-(4,6-Dimethoxy- pyrimidin-2-yloxy)-benzyl	
37	H	-CH ₂ OCH ₃	-OCH₃	н	н	4-(4-Methoxy-6-methyl- pyrimidin-2-yloxy)-benzyl	
38	Н	-CH ₂ OCH ₃	-OCH ₃	н	Н	4-(4,6-Dimethoxy- [1,3,5]triazin-2-yloxy)- benzy)	·
39	Н	₋ -CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	Н	Н	4-(2,3,4,5,6- Pentafluorphenoxy)- phenoxymethyl	
40	Н	-CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	Н	н	cis-4-(4-Chlor-phenyl)- cyclohexyl	
41	Н	-CH ₂ OCH ₃	OCH3	н	Н	cis-H-tertButyl-cyclohexyl	
42	н	-CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	Н	н	4-(6-Chlor-benzoxazol-2- yloxy)-benzyl	
43	H	-CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	н	Н	2-[4-(4-Chlor-phenoxy)- phenoxy]-ethyl	

		21	D2	R ³	54	V 7	D F:
	^	R ¹	R ²		R ⁴	Y - Z	Phys. Eigenschaften
44	н	-CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	Н	Н	2-(4-Cyclopenyl-phenoxy)-	
						ethyl	
45	н	-CH ₂ OCH ₃	OCH3	Н	Н	4-Cyclopentyl-benzyl	
46	н	-CH ₂ OCH ₃	OCH3	Н	"H	4-tertButyl-benzyl	
47	н	-CH ₂ OCH ₃	OCH3	н	Н	4-Chlor-phenyl	
48	н	-CH ₂ OCH ₃	OCH3	H	Н	(4-Chlor-phenoxy)-phenyl	
49	н	-CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	H	Н	4-(4,6-Diisopropyl-	
						pyrimidin-2-yloxy)-benzyl	
50	н	-CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	Н	н	4-Trifluormethoxy-benzyl	
51	н	-CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	Н	Н	7-Brom-heptyl	
52	Н	-CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	Н	Н	2-Cyclopentyl-ethyl	
53	Н	-CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	Н	Н	n-Pentadecyl	
54	Н	-CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	Н	Н	4-tertBútyl-phenyl	
55	Н	-CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	Н	Н	4-(Pyridin-4-yloxy)-benzyl	
56	Н	-CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	Н	Н	4-(5-Chlor-6-ethyl-	
						pyrimidin-4-yloxy)-benzyl	
57	н	-CH ₂ OCH ₃	CI	Н	н	4-tertButylphenyl	·
58	Н	-CH ₂ OCH ₃	CI	Н	Н	4-(Pyridin-4-ylöxy)-benzyl	
59	Н	-CH ₂ OCH ₃	CI	Н	Н	4-(4-Cyano-phenoxy)-	
						benzyl	
60	н	-CH ₂ OCH ₃	CI,	Н	Н	4-(2,3,4,5,6-Pentafluor-	
						phenoxy)-benzyl	
61	Н	CH ₂ OCH ₃	CI	Н	Н	4-tertButyl-benzyl	
62	н	CH ₂ OCH ₃	CI	Н	Н	4-(4-Cyano-phenoxy)-	
						phenoxymethyl	
63	Н	-CH ₂ OCH ₂ CH ₃	CI	Н	Н	4-(4-Chlor-phenoxy)-benzyl	
64	Н	-CH ₂ OCH ₂ CH ₃	OCH3	Н	Н	4-(4-Chlor-phenoxy)-benzyl	

Nr.	A	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y - Z	Phys. Eigenschaften
65	Н	CH ₂ OCH ₃	CI 3	н	н	4-(4,6-Dimethoxy- [1,3,5]triazin-2-yloxy)- benzyl	
66	н	CH₂OCH₃	CI	Н	Н	4-(2,4-Dichlorphenoxy)- benzył	
67	Н	CH ₂ OCH ₃	CI	π	Н	4-Cyclopentyl-benzyl	
66	Τ	CH ₂ OCH ₃	C	Н	н	2-[4-(4-Chlor-phenoxy)- phenoxy]-ethyl	
69	н	CH ₂ OCH ₃	Cl	Н	Н	4-(4-Chlor-phenoxy)- phenoxymethyl	·
70	Н	CH₂OCH₃	CI	н	Н	cis-4-Methoxycyclohexyl	
71	H	CH₂OCH₃	CI	н	н	cis-4-(4-Chlorphenyl)- cyclohexyl	
72	Н	CH₂OCH₃	CI	Н	Н	cis-4-Phenyl-cyclohexyl	
73	Н	-CH ₂ OCH ₂ CH ₃	CI	Н	Н	4-(4-Cyano-phenoxy)- benzyl	
74	н	CH ₂ OCH ₃	CĪ	Н	Н	4-Butoxy-benzyl	
75	Н	CH ₂ OCH ₃	Cl	Н	Н	4-Trifluormethyl-benzyl	
76	Н	CH ₂ OCH ₃	CI	Н	H	4-Trifluormethoxy-benzyl	
77	Н	CH₂OCH₃	Cl	н	Н	4-(4-Chlorbenzyloxy)- benzyl	
78	Ħ	CH ₂ OCH ₃	CI	r	H	4-Fluor-benzyl	¹ H-NMR (CDCI ₃): δ = 3,45 (s,3H), 3,80 (s,2H), 4,61 (s,2H), 7,12 (m,2H), 7,32 (m,2H), 7,90 (s,1H), 8,32 (d,1H), 8,40 (d,1H).
79	Н	CH ₂ OCH ₃	CI	н	Н	n-Pentadecyl	
80	Н	CH ₂ OCH ₃	CI	Н	Н	2-Cyclohexyl-ethyl	

Nr.	Α	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y - Z	Phys. Eigenschaften
81	Н	CH₂OCH₃	CI	Н	н	4-(6-Chlor-benzothiazol-2- yloxy)-phenoxymethyl	
82	H	CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	Ħ	Н	4-(6-Chlor-benzothiazol-2- yloxy)-phenoxymethyl	
83	Н	CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	Н	Ή	4-(2-Chlor-4-trifluormethyl- phenoxy)-phenoxymethyl	
84	н	CH ₂ OCH ₃	CI	н	Н	4-(2-Chlor-4-trifluormethyl- phenoxy)-phenoxymethyl	: -
85	Н	CH ₂ OCH ₃	CI	Н	Н	4-(2,4-Dichlor-phenoxy)- phenoxymethyl	
86	H	CH ₂ OCH ₃	осн₃	н	н	4-(2,4-Diclor-phenoxy)- phenoxymethyl	
87	Н	CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	Н	Н	2-(4-Fluor-phenoxy)-ethyl	
88	Н	CH ₂ OCH ₃	CI	Н	Н	2-(4-Fluor-phenoxy)-ethyl	
89	н	CH ₂ OCH ₃	CN	Н	н	2-(4-Fluor-phenoxy)-ethyl	
90	Н	CH ₂ OCH ₃	OCH₃	Н	Н	4-(3-Chlor-5-trifluormethyl- pyridin-2-yloxy)-benzyl	
91	Н	CH ₂ OCH ₃	CI	Н	н	4-(3-Chlor-5-trifluormethyl- pyridin-2-yloxy)-benzyl	·
92	н	CH ₂ OCH ₃	CI	Н	н	4-Phenoxy-benzyl	
93	н	CH ₃	COOEt	Н	Н	4-Phenoxy-benzyl	
94	Н	CH ₃	COOEt	Н	Н	4-(4-Chlor-phenoxy)-benzyl	
95	H	CH₃	COOEt	Н	Н	4-(4-Chlor-phenoxy)- phenoxymethyl	
96	н	CH ₃	COOEt	Н	н	4-(4-Cyano-phenoxy)- benzyl	
97	Н	CH ₃	COOEt	н	Н	4-(4-Nitro-phenoxy)-benzyl	
98	Н	CH ₃	COOEt	н	н	4-(2-Chlor-4-trifluormethyl- phenoxy)-phenoxymethyl	

Nr.	Α	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y - Z	Phys. Eigenschaften
99	Н	CH₃	COOEt	Н	Н	4-Phenoxy-phenoxymethyl	
100	Н	CH ₃	COOEt	Н	н	2-[4-(4-Chlor-phenoxy)- phenoxy]-ethyl	
101	Н	CH ₃	COOEt	Н	Н	2-(4-Fluor-phenoxy)-ethyl	
102	Н	CH₃	COOEt	Н	Н	4-Fluorbenzyl	
103	Н	CH ₃	COOEt	Н	Н	4-Fluor-phenoxymethyl	
104	Н	CH₃	COOEt	н	н	4-Fluor-phenyl	
105	Н	CH ₃	COOEt	Н	Н	4-(4-Chlor-phenoxy)-phenyl	
106	Н	CH ₃	COOEt	н	Н	cis-4-(2-Ethoxy-ethoxy)- cyclohexyl	
107	Н	CH₃	COOEt	Н	н	cis-4-(4-Chlor-phenyl)- cyclohexyl	
108	Н	CH₃	COOEt	Н	н	trans-4-(4-Chlor-phenyl)- cyclohexyl	
109	н	CH ₃	COOEt	н	Н	n-Pentadecyl	
110	Н	CH₃	COOEt	н	н	cis-4-(2-Methoxy-ethoxy)- cyclohexyl	
111	Н	CH ₃	COOEt	Н	Н	4-(4,6-Dimethoxy- [1,3,5]triazin-2-yloxy}- benzyl	
112	Н	CH ₃	COOEt	Н	Н	4-(Pyridin-4-yloxy)-benzyl	
113	Н	CH ₃	COOEt	Н	Н	4-(4,6-Dimethoxy- pyrimidin-2-yloxy)-benzyl	·
114	н	CH₃	COOEt	н	н	4-(4,6-Dimethoxy- [1,3,5]triazin-2-yloxy)- benzyl	
115	н	CH₃	COOEt	н	н	4-(6-Chlor-benzoxazol-2- yloxy)-benzyl	

Nr.	Α	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y - Z	Phys. Eigenschaften
116	Н	CH ₂ OCH ₃	CN	H	H	4-(6-Chlor-benzoxazol-2- yloxy)-benzyl	
117	Н	CH ₂ OCH ₃	CN	Н	Н	4-(4,6-Dimethoxy- pyrimidin-2-yloxy)-benzyl	
118	н	CH ₂ OCH ₃	CN	Н	Н	4-(3-Chlor-5-trifluormethyl- pyridin-2-yloxy)-benzyl	
119	Н	CH ₂ OCH ₃	CN	Н	Н	cis-4-tert Butyloxycarbonyl- cyclohexyl	2
120	Н	CH ₂ OCH ₃	CN	Н	н	cis-4-(2-Methoxy-ethoxy)- cyclohexyl	
121	н	CH ₂ OCH ₃	- CN	н	Н	cis-4-Ethoxy-cyclohexyl	
122	н	CH ₂ OCH ₃	CN	Н	н	cis-4-tertButyl-cyclohexyl	
123	Н	CH ₂ OCH ₃	CN	Н	Н	4-Fluor-phenoxymethyl	
124	н	CH ₂ OCH ₃	CN	Н	Н	4-Fluor-benzyl	
125	н	CH ₂ OCH ₃	CN	н	Н	4-(4-Cyano-phenoxy)- benzyl	
126	н	CH ₂ OCH ₃	CN	н	Н	4-(4-Nitro-phenoxy)-benzyl	``
127	н	CH ₂ OCH ₃	CN	Н	н	4-(2,3,4,5,6-Pentafluor- phenoxyl)-phenoxymethyl	
128	Н	CH ₂ OCH ₃	CN	Н	Н	4-(4-Chlor-phenoxy-)- phenoxymethyl	
129	н	CH ₂ OCH ₃	CN	Н	н	2-(4-Phenoxy-phenoxy)- ethyl	
130	Н	CH ₂ OCH ₃	CN	Н	Н	2-[4-(4-Chlor-phenoxy)- phenoxy]-ethyl	

Nr.		_ 1	i 5 •		1 4		
	A	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		Phys. Eigenschaften
131	Н	-CH ₂ OCH ₃	OCH3	Н	Н	4-Phenoxy-benzyl	¹ H-NMR (CDCl ₃): δ
							= 3,45 (s,3H), 3,57
							(s,3H), 3,79 (s,2H),
							4,53 (s,2H), 7,08 (m,5H), 7,35 (m,4H),
							7,90 (s,1H), 8,28
			·				(m,2H).
132	Н	CH ₂ OCH ₃	CN	Н	Н	4-(2-Chlor-4-trifluormethyl-	
			7.			phenoxy)-phenoxymethyl	
133	н	CH ₂ OCH ₃	CN	Н	Н	4-Butoxy-benzyl	
134	Н	CH ₂ OCH ₃	CN	Н	Н	4-Benzyloxy-benzyl	
135	Н	CH ₂ OCH ₃	Br	Н	Ĥ	4-(4,6-Dimethoxy-	
						pyrimidin-2-yloxy)-benzyl	
136	н	CH₂CH₃	-	I	Н	4-(4,6-Dimethoxy-	·
			ų			pyrimidin-2-yloxy)-benzyl	
137	Н	CH ₂ CH ₃	· 1	Н	Н	4-Benzyloxy-benzyl	
138	Н	CH ₂ CH ₃	1	н	Н	4-Butoxy-benzyl	
139	Н	CH ₂ CH ₃	_	Н	Н	4-Phenoxy-benzyl	
140	н	CH₂CH₃	: 1	н	н	4-Trifluormethoxy-benzyl	
141	н	CH ₂ CH ₃	-1	Н	Н	4-tertButyl-benzyl	
142	н	∵CH ₂ CH ₃		н	H	4-tertButyl-phenyl	
143	Н	CH ₂ CH ₃	·1	н	Н	cis-4-tertButyl-cyclohexyl	
144	н	CH ₂ CH ₃	ŀ	Н	Н	4-Fluor-phenoxymethyl	
145	Н	CH ₂ CH ₃	ý. I	Н	Н	4-Fluor-benzyl	
146	н	CH ₂ -CH ₃	<u>:</u> Î	н	Н	4-Fluor-phenyl	
147	Н	CH ₂ CH ₃	1	Н	Н	4-tertButyl-phenyl	
148	н	CH ₂ CH ₃	1	н	Н	4-(4-Chlor-phenoxy)-phenyl	
149	н	CH ₂ CH ₃	• 1	Н	Н	4-Phenoxy-phenyl	
150	Н	CH ₂ CH ₃	ļ	Н	Н	2-(4-Fluor-phenoxy)-ethyl	

Nr.	Α	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y · Z	Phys. Eigenschaften
151	Н	CH ₂ CH ₃	ı	Н	Н	2-Cyclopentyl-ethyl	
152	Н	CH ₂ CH ₃	. 1	Н	Н	4-Cyclopentyl-benzyl	
153	Н	CH ₂ CH ₃	ı	Н	н	Biphenyl-4-ylmethyl	
154	н	CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	Н	Н	Biphenyl-4-ylmethyl	¹ H-NMR (CDCl ₃): δ
					l		= 3,40 (s,3H), 3,45
				1	Ì		(s,3H), 3,85 (s,2H),
						Č	4,50 (s,2H), 7,45
							(m,5H), 7,65 (m,4H),
							7,91 (s,1H), 8,29
							(m,2H).
155	Н	CH ₂ CH ₃	CN	н	Н	Biphenyl-4-ylmethyl	
156	Н	CH ₂ CH ₃	CN	Н	н	4-Phenoxy-benzyl	
157	Н	CH ₂ CH ₃	CN	н	Н	4-Phenoxy-phenoxymethyl	
158	Н	CH ₂ CH ₃	CN	Н	Н	4-(4-Chlor-phenoxy)-	
						phenoxymethyl	
159	н	CH ₂ CH ₃	CN	Н	Н	2-(4-Phenoxy-phenoxy)-	
		_				ethyl	
160	н	CH ₂ CH ₃	CN	Н	Н	2-[4-(4-Chlor-phenoxy)-	
			ì			phenoxy)-ethyl	
161	н	CH ₂ CH ₃	CN	Н	Н	4-Cyclopentyl-benzyl	
162	н	CH ₂ CH ₃	CN	Н	Н	4-Fluor-benzyl	
163	Н	CH ₂ CH ₃	CN ,	Н	Н	2-(4-Fluor-phenoxy)-ethyl	
164	Н	-CH ₂ CH ₃	CN	Н	Н	4-tertButyl-benzyl	
165	н	-CH ₂ CH ₃	CN	Н	Н	4-tertButyl-phenyl	
166	Н	-CH ₂ CH ₃	CN	Н	Н	(4-Chlor-phenoxy)-phenyl	
167	н	-CH ₂ CH ₃	CN	Н	Н	4-(4,6-Dimethoxy-	
						pyrimidin-2-yloxy)-benzyl	
168	Н	-CH ₂ CH ₃	CN	Н	Н	4-(2,3,4,5,6-Pentafluor-	
<u>.</u>						phenoxy)-benzyl	

	T			T	T -	1	
Nr.	↓	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y - Z	Phys. Eigenschaften
169	Н	-CH ₂ CH ₃	,CN	н	Н	1-Methyl-undecyl	
170	н	-CH ₂ CH ₃	CN	Н	Н	1-Methyl-decyl	
171	н	-CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	Н	Н	1-Methyl-undecyl	
172	Н	-CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	Н	Н	1-Methyl-decyl	
173	Н	-CH ₂ OCH ₃	CI	Н	н	1-Methyl-undecyl	
174	Н	-CH ₂ OCH ₃	CI	н	Н	1-Methyl-decyl	
175	н	-CH ₂ OCH ₃	.CI	н	Н	1-Methyl-undecyl	
176	н	-CH ₂ OCH ₃	ÇN	Н	Н	1-Methyl-decyl	
177	Н	-CH ₂ OCH ₃	OCH3	Н	Н	4-Phenylmercapto-benzyl	
178	Н	-CH ₂ OCH ₃	осн3	Н	H	4-(4-tertButyl-	
			·			phenylmercapto)-benzyl	
179	н	-CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	н	Н	4-(4-Chlor-	
			4			phenylmercapto)-benzyl	
180	н	-CH ₂ OCH ₃	OCH3	н	н	4-(4-Chlor-	
						phenylmercapto)-benzyl	
181	н	-CH ₂ -OCH ₂ CH ₃	OCH ₃	н	Н	4-(4-Chlor-	
			·			phenylmercapto)-benzyl	
182	Н	-CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	Н	Н	4-(4-Cyano-	
						phenylmercapto)-benzyl	
183	н	-CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	н	н	4-(4-Nitro-	
						phenylmercapto)-benzyl	
184	Н	-CH ₂ OCH ₃	CI	Н	Н	4-Phenylmercapto-benzyl	
185	н	-CH ₂ OCH ₃	CI	н	Н	4-(4-Chlor-	
						phenylmercapto)-benzyl	
186	н	-CH ₂ OCH ₃	CI	н	н	4-(4-Cyano-	
						phenylmercapto)-benzyl	
187	н	-CH ₂ OCH ₃	ÇI	н	н	4-(4-Nitro-	
						phenylmercapto)-benzyl	
188	н	-CH ₂ OCH ₃	CN	Н	Н	4-Phenylmercapto-benzyl	
							<u> </u>

Nr.	Α	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y - Z	Phys. Eigenschaften
189	Н	-CH ₂ OCH ₃	CN	н	н	4-(4-Chlor- phenylmercapto)-benzyl	
190	I	-CH ₂ OCH ₃	CN	Н	Н.	4-(4-Cyano- phenylmercapto)-benzyl	
191	Н	-CH ₂ OCH ₃	CN	н	Н	4-(4-Nitro- phenylmercapto)-benzyl	
192	н	-CH ₂ CH ₃	ı	н	н	4-Phenylmercapto-benzyl	
193	н	-CH ₂ CH ₃	t	Н	Н	4-(4-Chlor- phenylmercapto)-benzyl	÷
194	Н	-CH ₂ CH ₃	l	Н	н	4-(4-Cyano- phenylmercapto)-benzyl	
195	H	-CH ₂ CH ₃	l	Н	Н	4-(4-Nitro- phenylmercapto)-benzyl	
196	Н	-CH ₂ OCH ₃	1	Н	Н	4-(4-Chlor-phenoxy)-benzyl	
197	Н	-CH ₂ OCH ₃	ı	Н	Н	4-(4-Cyano-phenoxy)- benzyl	
198	Н	-CH ₂ OCH ₃	l	н	Н	4-Benyloxy-benzyl	
199	н	-CH ₂ OCH ₃	ı	н	н	Biphenyl-4-ylmethyl	,
200	H:	-CH ₂ OCH ₃	i	Н	Н	4-Phenoxy-phenoxymethyl	
201	н	-CH ₂ OCH ₃	. 1	Н	н	4-Phenoxy-benzyl	
202	Н	-CH ₂ OCH ₃	1	Н	н	4-(2,4-Dichlor-phenoxy)- phenoxymethyl:	
203	н	-CH ₂ OCH ₃	I	н	Н	2-(4-Phenoxy-phenoxy)- ethyl	
204	Н	-CH ₂ OCH ₃	ı	Н	Н	2-(4-Fluor-phenoxy)-ethyl	
205	н	CH ₂ OCH ₃	1	н	Н	4-(6-Chlor-benzoxazol-2- yloxy)-benzyl	
206	Н	CH ₂ OCH ₃	l	н	Н	4-(4,6-Dimethoxy- pyrimidin-2-yloxy)-benzyl	

Nr.	A	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y - Z	Phys. Eigenschaften
207	н	CH ₂ OCH ₃	, 1	Н	Н	4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-	
			÷.			oyridin-2-yloxy)-benzyl	
208	н	CH ₂ OCH ₃	. h	н	H	cis-4-tertButyl-cyclohexyl	
209	Н	CH ₂ OCH ₃	I.	H	H	cis-4-(4-Chlor-phenyl)-	
			i,			cyclohexyl	
210	н	CH ₂ OCH ₃	1	Н	н	cis-4-Phenyl-cyclohexyl	
211	н	CH ₂ OCH ₃	"1°	Н	Н	4-Fluor-benzyl	
212	н	CH ₂ OCH ₃	-,1	н	Н	4-tertButyl-benzyl	
213	н	CH ₂ OCH ₃	1	Н	н	4-(2,3,4,5,6-Pentafluor-	
			:			phenoxy)-benzyi	
214	н	CH ₂ OCH ₃	0.1	Н	Н	4-(2-Chlor-4-trifluormethyl-	
						phenoxy)-phenoxymethyl	
215	Н	CH ₂ OCH ₃	:1	Н	Н	4-Butoxy-phenoxymethyl	
216	н	CH ₂ OCH ₃	1,1	н	н	4-(4-Chlor-phenoxy)-phenyl	
217	Ξ	CH ₂ OCH ₃	ı	Н	Н	4-tertButyl-phenyl	
218	Н	CH ₂ OCH ₃	ş. l	н	н	4-Fluor-phenyl	
219	H	CH ₂ OCH ₃	41	Н	Н	4-Phenoxy-phenyl	
220	Н	CH ₂ OCH ₃	4	Н	Н	1-Methyl-decyl	
221	н	CH ₂ OCH ₃	ı	Н	Н	1-Methyl-undecyl	
222	Н	CH ₂ OCH ₃	ı	Н	Н	2-Cyclopentyl-ethyl	
223	н	CI	CN	Н	н	4-(4-Chlor-phenoxy)-benzyl	Schmp.: 197°C
224	H	CI	CN	Н	Н	4-(4-Cyano-phenoxy)-	
						benzyl	
225	Н	CI	CN	Н	Н	4-Benzyloxy-benzyl	
226	Н	CI	CN	Н	Н	Biphenyl-4-ylmethyl	
227	н	CI	CN	Н	Н	4-(4-Chlor-phenoxy-)-	
					<u> </u>	phenoxymethyl	
228	Н	Cl	CN	Н	Н	4-Phenoxy-benzyl	

Nr.	Α	R1	R ²	R ³	R ⁴	Y - Z	Phys. Eigenschaften
229	н	CI	CN	Н	Н	2-(4-Fluor-phenoxy)-ethyl	
230	н	CI	CN	Н	Н	4-(4,6-Dimethoxy-	
						pyrimidin-2-yloxy)-benzyl	
231	н	CI	CN	Н	Ή	cis-4-Methyl-cyclohexyl	
232	Н	CI	CN	Н	н	cis-4-tertButyl-cyclohexyl	
233	н	CI	CN	Н	н	4-tertButyl-benzyl	
234	Н	CI	CN	н	н	4-Fluor-benzyl	
235	Н	CI	CN	Н	Н	4-Butoxy-benzyl	
236	н	CI	CN	Н	Н	4-(2,3,4,5,6-Pentafluor-	
						phenoxy)-benzyl	
237	н	CI	CN	н	н	4-Phenylmercapto-benzyl	
238	н	CI	CN	Н	Н	1-Methyl-undecyl	
239	Η	-OCH ₃	CN	Н	Н	1-Methyl-decyl	
240	Н	-OCH₃	CN	Н	Н	4-l4-Chlor-	
						phenylmercapto)-benzyl	
241	н	-OCH ₃	CN	н	н	4-{2,3,4,5,6-Pentafluor-	
						phenoxy)-benzyl	
242	Н	-OCH ₃	CN	Н	Н	4-Fluor-benzyl	
243	Н	-OCH ₃	CN	н	Н	4-tertButyl-benzyl	
244	н	-OCH3	CN	Н	Н	cis-4-tert.n-Butyl-	
			,			cyclohexyl	
245	н	-OCH3	CN	н	н	cis-4-(4-Chlor-phenyl)-	
					ļ	cyclohexyl	
246	н	-OCH₃	CN	Н	Н	4-(6-Chlor-benzoxazol-2- yloxy)-benzyl	
2.47		06:1	011		<u> </u>	·	
247	Н	-OCH₃	CN	Н	н	4-(4,6-Dimethoxy- pyrimidin-2-yloxy)-benzyl	
248	Н	-OCH ₃	CN	Н	Н	2-[4-(4-Chlor-phenoxy)-	
270		* ·	CIV	''	''	phenoxy]-ethy[

Nr	. A	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y - Z	Phys. Eigenschaften
249	ЭН	-OCH ₃	CN	Н	Н	4-(4-Chlor-phenoxy-)- phenoxymethyl	r rys. Ligenscharten
250	Н	-OCH ₃	CN	Н	Н	Biphenyl-4-ylmethyl	
251	Н	-OCH ₃	CN	Н	Н	Naphtalin-2-ylmethyl	
252	Н	-OCH ₃	CN	Н	Н	4-Benzyloxy-benzyl	
253	Н	-OCH ₃	CN	Н	Н	4-Phenoxy-benzyl	Schmp: 146°C
254	Н	-OCH ₃	CN	Н	Н	4-(4-Chlor-phenoxy)-benzyl	Schmp: 168°C
255	Н	-OCH ₃	CN	Н	٠Н	4-(4-Nitro-phenoxy)-benzyl	
256	Н	-OCH ₃	CN	Н	Н	4-(4-Cyano-phenoxy)- benzyl	
257	H	-CH ₂ OCH ₃	-OCH ₃	Ħ	Ϊ	4-Benzyloxy- phenoxymethyl	¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 3,48 (s, 3H), 3,71 (s, 3H), 4,57 (s, 2H), 4,60 (s, 2H), 5,03 (s, 2H), 8,34 (m, 2H), 9,08 (s, NH).
258	H	-CH ₂ OCH ₃	-ОСН ₃	Н	н		¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 3,49 (s, 3H), 3,93 (s, 3H), 4,62 (s, 2H), 7,10-7,45 (m, 7H), 7,86 (d, 2H), 8,36 (d, 1H), 8,42 (d, 1H), 8,60 (s, NH).
259	H	-CH ₂ OCH ₃	-OCH ₃	Н		cyclohexyl	¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 3,48 (s, 3H), 3,88 (s, 3H), 4,2 (m, 1H), 4,58 (s, 2H), 6,83 (d, 2H), 7,20 (d, 2H), 8,02 (s, NH), 8,30 (m, 2H).

Patentansprüche:

1. Verbindung der Formel I, oder deren N-Oxide und Salze,

$$\begin{array}{c|c}
 & O \\
 & Y Z \\
 & R^{3} \\
 & R^{4}
\end{array}$$

in welcher

 R^1 (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Alkinyl, (C₃-C₇)-Cycloalkenyl, (C₂-C₄)-(1) (a) Alkenyloxy, (C_2-C_4) -Alkinyloxy, (C_3-C_7) -Cycloalkenyloxy, Halogen- (C_2-C_4) -alkenyl, Halogen- (C_3-C_7) -cycloalkyl, Halogen- (C_2-C_4) alkenyloxy, Halogen-(C₃-C₇)-cycloalkyloxy, R-O-(C₁-C₄)-Alkyl, R-O-CO-, R-CO-, Formyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy- (C_1-C_4) -alkyl, Halogen-(C₁-C₄)-alkoxy-halogen-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxyhalogen-(C₁-C₄)-alkyl, Halogen-(C₁-C₄)-alkoxycarbonyl, Halogen- (C_2-C_4) -alkenyloxy- (C_1-C_4) -alkyl, Halogen- (C_2-C_4) alkenyloxycarbonyl, (C3-C7)-Cycloalkylthio, Halogen-(C1-C4)-Alkylthio, (C_3-C_7) -Cycloalkylsulfinyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkylsulfinyl, (C_3-C_7) -Cycloalkylsulfonyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkylsulfonyl, (C_2-C_4) -Alkenylthio, (C3-C7)-Cycloalkenylthio, (C2-C4)-Alkenylsulfinyl, (C₃-C₇)-Cycloalkenylsulfinyl, (C₂-C₄)-Alkenylsulfonyl, (C₃-C₇)-Cycloalkenylsulfonyl, Iod, Cyano, Cyano-(C1-C4)-alkyl, Nitro, Thiocyanato, (C_1-C_4) -Alkylthio- (C_1-C_4) -alkyl, (C_2-C_4) -Alkenylthio- (C_1-C_4) -alkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkylthio- (C_1-C_4) -alkyl, (C_1-C_4) -alkyl Alkylthio-halogen-(C1-C4)-alkyl, Halogen-(C1-C4)-alkylthio-halogen-(C₁-C₄)-alkyl oder Halogen-(C₂-C₄)-alkenylthio-(C₁-C₄)-alkyl bedeutet; und

- R² Wasserstoff bedeutet oder die obengenannten Bedeutungen von R¹ hat; oder, falls von den vorstehenden Definitionen nicht umfaßt,
- (b) R¹ wie R² unter (a) definiert ist; und
 R² wie R¹ unter (a) definiert ist; oder, falls von den vorstehenden
 Definitionen nicht umfaßt;
- (c) R¹ (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkylsulfinyl oder (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl bedeutet oder wie R¹ unter (a) definiert ist; und
 - R^2 (C_1 - C_4)-Alkylthio, (C_1 - C_4)-Alkylsulfinyl, (C_1 - C_4)-Alkylsulfonyl, Fluor, Chlor, Brom, (C_1 - C_4)-Alkyl, Halogen-(C_1 - C_4)-alkyl, (C_3 - C_7)-Cycloalkyl, (C_1 - C_4)-Alkoxy oder Halogen-(C_1 - C_4)-alkoxy bedeutet oder wie R^1 unter (a) definiert ist; oder, falls von den vorstehenden Definitionen nicht umfaßt,
- (d) R¹ wie R² unter (c) definiert ist; und R² wie R¹ unter (c) definiert ist;
- (e) R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Haloalkyl, (C_3-C_5) -Cycloalkyl und/oder Halogen- (C_3-C_5) -cycloalkyl bedeuten;
- (f) R (C_1 - C_{10})-Alkyl, (C_2 - C_{10})-Alkenyl, (C_2 - C_{10})-Alkinyl, (C_3 - C_8)-Cycloalkyl oder Aralkyl bedeutet,
- (g) A Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Acyl oder Aralkyl bedeutet; Aryl wie unter (4) (a) definiert ist und Aralkyl Aryl- (C_1-C_4) -alkyl bedeutet;

Y - Z zusammen einen (C₁-C₁₅)-Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der unverzweigt oder verzweigt ist und bei dem eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch Heteroatomgruppen wie O, NR⁵, S, SO, SO₂ oder SiR⁶R⁷ ersetzt sein können, wobei

 R^5 Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl oder (C_1-C_4) -Acyl bedeuten, und

 R^6 und R^7 , die gleich oder verschieden sind, unabhängig voneinander (C_1-C_4) -Alkyl, Phenyl und/oder substituiertes Phenyl bedeuten,

und wobei vorstehender (C_1 - C_{15})-Kohlenwasserstoffrest mit oder ohne den möglichen vorgenannten Variationen (Ersatz durch Heteroatomgruppe(n)) gegebenenfalls mit einer oder mehreren gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe (C_1 - C_7)-Alkyl, (C_2 - C_4)-Alkenyl, (C_2 - C_4)-Alkinyl, (C_3 - C_7)-Cycloalkyl, (C_3 - C_7)-Cycloalkyl, Halogen, Halogen-(C_1 - C_4)-alkyl, Halogen-(C_3 - C_7)-cycloalkyl, Halogen-(C_1 - C_4)-alkoxy, Halogen-(C_3 - C_7)-cycloalkoxy, Hydroxy, Cyano und (C_1 - C_4)-Acyl, substituiert ist;

oder, falls von den vorstehenden Definitionen nicht umfaßt,

(3) Y eine Bindung oder ein bivalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen ist, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe (C_1-C_7) -Alkyl, (C_2-C_4) -Alkenyl, (C_3-C_7) -Alkinyl, (C_3-C_7) -Cycloalkyl, (C_3-C_7) -Cycloalkenyl, Halogen, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, Halogen- (C_3-C_7) -cycloalkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy, Halogen- (C_3-C_7) -cycloalkoxy, Hydroxy, Cyano und (C_1-C_4) -Acyl substituiert ist; und

(4) Z

Aryl bedeutet, wobei Aryl eine Phenylgruppe ist, die gegebenenfalls (a) mit einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Halogen, (C3-C8)-Cycloalkyl, (C3-C8)-Cycloalkenyl, Phenoxy, substituiertes Phenoxy, Phenylthio, substituiertes Phenylthio, Phenyl, substitutiertes Phenyl, Nitro, -CO-R⁸, Acetoxy, Hydroxy, Cyano, SiR⁹R¹⁰R¹¹, O-SiR⁹R¹⁰R¹¹, NR¹²R¹³, S(O)R¹⁴, SO_2R^{14} , (C_1-C_{12}) -Alkyl, (C_2-C_{12}) -Alkenyl, (C_1-C_{12}) -Alkoxy, (C3-C7)-Cycloalkoxy, (C1-C12)-Alkylthio und (C3-C7)-Cycloalkylthio substituiert ist, wobei in vorstehenden (C1-C12)-Alkyl, (C2-C12)-Alkenyl, (C_1-C_{12}) -Alkoxy und (C_1-C_{12}) -Alkylthio gegebenenfalls eine oder mehrere CH2-Gruppen durch CO und/oder Heteroatome/Gruppen, wie O, S, SO, SO₂, NR⁵ oder SiR⁶R⁷ ersetzt sind; und wobei vorstehendes (C1-C12)-Alkyl, (C1-C12)-Alkenyl, (C₁-C₁₂)-Alkoxy und (C₁-C₁₂)-Alkylthio mit oder ohne die möglichen vorgenannten Variationen (Ersatz durch CO und/oder Heteroatomgruppe(n)) einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Reihe Halogen, Halogen-(C1-C4)-alkoxy, Hydroxy, (C_3-C_8) -Cycloalkyl, (C_3-C_8) -Cycloalkenyl, (C_1-C_4) -Acyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Phenoxy, substituiertes Phenoxy, Phenylthio und substituiertes Phenylthio tragen können; und

R⁵, R⁶ und R⁷ die Bedeutungen wie oben unter (2) haben;

 R^8 (C_1 - C_7)-Alkyl, Halogen-(C_1 - C_7)-alkyl, (C_3 - C_7)-Cycloalkyl, Halogen-(C_3 - C_7)-cycloalkyl, (C_1 - C_7)-Alkoxy, (C_1 - C_7)-Alkylthio, Phenyl oder substituiertes Phenyl bedeutet;

 R^9 , R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander (C_1 - C_4)-Alkyl, Phenyl und/oder substituiertes Phenyl bedeuten;

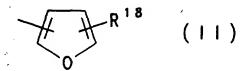
 R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl und/oder (C_1-C_4) -Acyl bedeuten;

R¹⁴ (C₁-C₁₀)-Alkyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl bedeutet; oder

- (b) im Falle, daß Y keine direkte Bindung darstellt, auch O-Aryl bedeuten kann; wobei Aryl wie oben unter (4) (a) definiert ist; oder
- (C3-C8)-Cycloalkyl oder (C5-C8)-Cycloalkenyl bedeutet, wobei eine (c) CH₂-Gruppe des Carbocyclus durch NR¹⁵ ersetzt sein kann; und R¹⁵ Phenyl oder substituiertes Phenyl bedeutet; und vorstehendes (C3-C8)-Cycloalkyl- oder (C5-C8)-Cycloalkenyl gegebenenfalls mit einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe (C₁-C₁₈)-Alkyl, (C₂-C₁₈)-Alkenyl, (C₂-C₁₈)-Alkinyl, (C₁-C₁₂)-Alkoxy, (C₁-C₁₂)-Alkanoyloxy, (C₂-C₁₂)-Acyl, (C₁-C₁₂)-Alkyloxycarbonyl, (C2-C18)-Alkandiyl, (C1-C18)-Alkandiyldioxy, (C1-C13)-Alkyl-oximino, (C_1 - C_{18})-Alkyliden, Si $R^9R^{10}R^{11}$, N $R^{16}R^{17}$, Hydroxyl, Oxo, Halogen oder Aryl substituiert ist und in den vorstehend genannten ersten 11 Kohlenwasserstoff-Resten eine oder mehrere CH2-Gruppen durch Heteroatome/Gruppen, wie O, S, SO, SO2, NR⁵ oder SiR⁶R⁷ ersetzt sein können, wobei R⁵, R⁶ und R⁷ die Bedeutungen wie unter (2) haben und worin darüber hinaus 3 bis 6 C-Atome dieser Kohlenwasserstoff-Reste einen Cyclus bilden können und diese Kohlenwasserstoff-Reste mit oder ohne den Variationen (Ersatz von CH2 und/oder Cyclusbildung) weiterhin gegebenenfalls mit einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Halogen, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Acyl, Phenoxy, substituiertes Phenoxy, Phenyl, substituiertes Phenyl, Phenylthio und substituiertes Phenylthio substituiert sind;

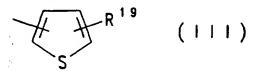
 R^9 , R^{10} , R^{11} und Aryl die Bedeutungen wie unter (4) (a) haben; und R^{16} und R^{17} gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander (C_1 - C_4)-Acyl, (C_3 - C_6)-Cycloalkyl, Phenyl und/oder substituiertes Phenyl bedeuten; oder

(d) einen Furyl-Rest der Formel II bedeutet



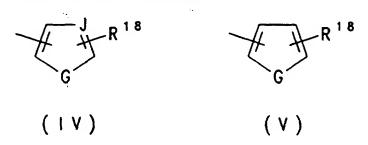
worin R¹⁸ Wasserstoff, Halogen, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, Cyano, Nitro, (C_1-C_4) -Alkyl, Phenyl, (C_1-C_4) -Alkoxy oder Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy bedeutet; oder

(e) einen Thienyl-Rest der Formel III bedeutet



worin R¹⁹ Wasserstoff, Halogen, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, Cyano, Nitro, (C_1-C_4) -Alkyl, Phenyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy oder Thienyl bedeutet; oder

(f) falls von den vorstehenden Definitionen nicht umfaßt, einen Rest der Formel IV oder V bedeutet

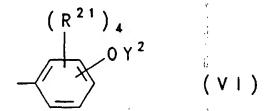


worin R¹⁸ wie oben unter (4) (d) definiert ist, J N oder CH bedeutet, und G O, NR²⁰ oder S bedeutet, mit der Maßgabe, daß falls J \neq N ist, dann G für NR²⁰ steht, wobei R²⁰ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Acyl, Phenylsulfonyl oder substituiertes Phenylsulfonyl bedeutet; oder

(g) einen Rest aus der Reihe gegebenenfalls substituiertes Naphthyl, Dihydronaphthyl, Tetrahydronaphthyl, Decahydronaphthyl;

gegebenenfalls substituiertes Indolyl;

- 1,3-Benzodioxolyl, 2,6-Dimethyl-4-morpholinyl und 1-Adamantyl bedeutet; oder
- (h) einen Rest der Formel VI bedeutet



worin R^{21} für gleiche oder verschiedene Reste steht und die unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy, NO₂, CN, (C_1-C_4) -Alkylcarbonyl, Formyl, Phenoxy und/oder substituiertes Phenoxy bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens 2 der Reste R^{21} ausgewählt werden aus der Reihe Wasserstoff und Fluor;

und Y² Pyridyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Triazinyl, Benzoxazolyl oder Benzthiazolyl bedeutet, welche gegebenenenfalls mit einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Halogen-

 (C_1-C_4) -alkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy, Nitro, Cyano und (C_1-C_4) -Alkanoyl substituiert sind; oder

(i) einen Rest der Formel VII bedeutet

$$- \left\langle \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\rangle = R^{22} \qquad (VII)$$

worin eine der Gruppen X^2 oder X^3 N ist und die andere CH bedeutet;

R²² -W-R²³, Phenyl oder substituiertes Phenyl bedeutet;

W O oder S bedeutet; und

 R^{23} (C₁-C₇)-Alkyl, Halogen-(C₁-C₇)-alkyl, (C₁-C₇)-Alkoxy, Halogen-(C₁-C₇)-alkoxy, Naphthyl oder Phenyl bedeutet, wobei, falls von der vorstehenden Definitionen nicht umfaßt, jeder der genannten Reste mit einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Halogen, (C₁-C₁₀)-Alkyl, Halogen-(C₁-C₇)-alkyl, Hydroxy-(C₁-C₇)-alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxymethyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Halogen-(C₁-C₄)-alkoxy, Phenoxy, substituiertes Phenoxy, Phenyl, substituiertes Phenyl, Cyano, Nitro, Hydroxy, (C₁-C₄)-Alkanoyloxy oder Benzyloxy substituiert sein kann.

2. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, oder deren N-Oxide und Salze, in welcher

mindestens einer der Reste R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sind, Halogencyclopropyl, (C_1-C_2) -Alkoxymethyl, Halogenmethoxymethyl, Halogenmethoxyhalogenmethyl, Methoxyhalogenmethyl, Iod und/oder Cyano bedeutet;

und im Falle, daß nur ein Rest R^1 oder R^2 die oben angegebene Bedeutung hat, der andere Rest Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, (C_1-C_4) -Alkyl, Halogen- (C_1-C_2) -alkyl, Cyclopropyl, Methoxy oder Ethoxy bedeutet;

R³ und R⁴, die gleich oder verschieden sind, unabhängig voneinander die Bedeutung Wasserstoff oder Fluor besitzen;

A Wasserstoff ist und Y sowie Z wie in Anspruch 1 unter (2) bis (5) definiert sind.

3. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, oder deren N-Oxide und Salze, in welcher mindestens einer der Reste R¹ und R², die gleich oder verschieden sind, Methoxymethyl, lod und/oder Cyano, bedeutet;

und im Falle, daß nur ein Rest R¹ oder R² die oben angegebene Bedeutung hat, der andere Rest Chlor, Brom, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Trifluormethyl oder Methoxy bedeutet;

- R³, R⁴ und A jeweils Wasserstoff bedeuten und Y sowie Z wie in Anspruch 1 unter (2) bis (5) definiert sind.
- 4. Verbindung der Formel I gemäß der Ansprüche 1 bis 3, oder deren N-Oxide und Salze, in welcher
- (1) R¹, R², R³, R⁴ und A wie in Anspruch 1 unter (1) definiert sind; und
- Y Z zusammen einen wie in Anspruch 1 definierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der gegebenenfalls mit einen oder mehreren gleichen oder verschieden Resten aus der Reihe (C₁-C₄)-Alkyl, Halogen, Halogen-(C₁-C₄)-alkyl und Halogen-(C₁-C₄)-alkoxy substituiert ist;

oder, falls von den vorstehenden Definitionen nicht umfaßt;

- Y eine Bindung oder ein bivalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 C-Atomen ist, der gegebenenfalls mit einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe (C₁-C₄)-Alkyl, Halogen, Halogen-(C₁-₄)-alkyl und Halogen-(C₁-C₄)-alkoxy substituiert ist; und
- (4) Z
 - (a) Aryl bedeutet, wobei Aryl eine Phenylgruppe ist, die gegebenenfalls mit einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Halogen, (C3-C8)-Cycloalkyl, Phenoxy, substituiertes Phenoxy, Phenylthio, substituiertes Phenylthio, Phenyl, substitutiertes Phenyl, (C1-C12)-Alkyl, (C2-C12)-Alkenyl, (C1-C12)-Alkoxy und (C1-C12)-Alkylthio substituiert ist, wobei in vorstehenden (C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₂-C₁₂)-Alkenyl, (C₁-C₁₂)-Alkoxy und (C₁-C₁₂)-Alkylthio gegebenenfalls eine oder mehrere CH2-Gruppen durch CO und/oder Heteroatome/Gruppen, wie O, S, SO, SO₂, NR⁵ oder SiR⁶R⁷ ersetzt sind; und wobei vorstehendes (C_1-C_{12}) -Alkýl, (C_1-C_{12}) -Alkenyl, (C_1-C_{12}) -Alkoxy und (C_1-C_{12}) -Alkylthio mit oder ohne den möglichen vorgenannten Variationen (Ersatz durch CO und/oder Heteroatomgruppe(n)) einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Reihe Halogen, Phenyl, substituiertes Phenyl, Phenoxy, substituiertes Phenoxy, Phenylthio und substituiertes Phenylthio tragen können; und
 - R⁵, R⁶ und R⁷ die Bedeutungen wie oben unter (2) haben; oder
 - (b) im Falle, daß Y keine direkte Bindung darstellt, auch O-Aryl bedeuten kann; wobei Aryl wie oben unter (4) (a) definiert ist; oder

- Cyclohexyl bedeutet, das mit einem oder mehreren Resten aus der Reihe (C₁-C₁₈)-Alkyl, (C₂-C₁₈)-Alkenyl, (C₂-C₁₈)-Alkinyl, (C₁-C₁₂)-Alkoxy, (C₁-C₁₂)-Alkanoyloxy, (C₁-C₁₂)-Alkyl-oxycarbonyl, SiR⁹R¹⁰R¹¹ und Aryl substituiert ist und in den vorstehend genannten ersten 6 Kohlenwasserstoff-Resten eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch O ersetzt sein können, und worin darüber hinaus 3 bis 6 C-Atome dieser Kohlenwasserstoff-Reste einen Cyclus bilden können; R⁹, R¹⁰ und R¹¹ die Bedeutungen wie in Anspruch 1 unter (4) (a) haben und Aryl wie oben definiert ist;
- (d) einen Rest aus der Reihe gegebenenfalls substituiertes Naphthyl und gegebenenfalls substituiertes Tetrahydronaphthyl bedeutet;
- (e) einen Rest der Formel VI bedeutet, worin R²¹ für gleiche oder verschiedene Reste steht, die unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen und/oder Methyl bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens 2 der Reste R²¹ ausgewählt werden aus der Reihe Wasserstoff und Fluor;

und Y² Pyridyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Triazinyl, Benzoxazolyl oder Benzthiazolyl bedeutet, welche gegebenenenfalls mit einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Halogen, Methyl, Methoxy und Trifluormethyl substituiert sind.

- 5. Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, oder deren N-Oxide und Salze, in welcher
- (1) R¹, R², R³, R⁴ und A wie in Anspruch 1 unter (1) definiert sind; und

Y - Z zusammen einen (C₁-C₁₅)-Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der unverzweigt oder verzweigt ist und bei dem eine oder mehrere CH₂ durch Heteroatomgruppen, wie O oder S ersetzt sein können,

und wobei vorstehender (C₁-C₁₅)-Kohlenwasserstoffrest mit oder ohne den möglichen vorgenannten Variationen (Ersatz durch Heteroatomgruppe(n)) gegebenenfalls mit einer oder mehreren gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor und Trifluormethyl substituiert ist;

oder, falls von den vorstehenden Definitionen nicht umfaßt,

- (3) Y eine Bindung oder ein bivalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 2 C-Atomen ist, der mit einer oder mehreren gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor und Trifluormethyl substituiert ist; und
- (4) Z
 - (a) Aryl bedeutet, wobei Aryl eine Phenylgruppe ist, die gegebenenfalls mit einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Phenoxy, substituiertes Phenoxy, Phenylthio, substituiertes Phenylthio, (C₁-C₁₂)-Alkoxy und(C₁-C₁₂)-Alkylthio substituiert ist, wobei in vorstehendem (C₁-C₁₂)-Alkoxy und (C₁-C₁₂)-Alkylthio gegebenenfalls eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch O ersetzt sind; und wobei vorstehendes (C₁-C₁₂)-Alkoxy und (C₁-C₁₂)-Alkylthio mit oder ohne den möglichen vorgenannten Variationen (Ersatz durch O) einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Reihe Halogen, Phenyl, substituiertes Phenyl, Phenoxy und substituiertes Phenoxy, tragen können; oder
 - (b) im Falle, daß Y keine direkte Bindung darstellt, auch O-Aryl bedeuten kann; wobei Aryl wie oben unter (4) (a) definiert ist; oder

- (c) Cyclohexyl bedeutet, das in 4-Position mit einem Rest aus der Reihe (C₃-C₁₈)-Alkyl oder Aryl substituiert ist und Aryl die Bedeutung wie unter (4) (a) hat; oder
- d) eine Gruppe der Formel VI bedeutet

und Y² Pyridyl, Pyrimidinyl, Triazinyl und Benzoxazolyl bedeutet und gegebenenfalls mit einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Fluor, Chlor, Trifluormethyl, Methyl und/oder Methoxy substituiert ist.

6. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel VIII,

in welcher A, R¹, R², R³ und R⁴ wie in Anspruch 1 definiert sind, umsetzt mit einer Verbindung der Formel IX,

in welcher Y und Z wie in Anspruch 1 definiert sind und L eine Abgangsgruppe bedeutet, und die so erhaltene Verbindung der Formel I gegebenenfalls in ihr N-Oxid oder ihr Salz überführt.

7. Verbindungen der Formel VIII,

in welcher A Wasserstoff bedeutet, R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Halogencyclopropyl, (C_1-C_2) -Alkoxymethyl, Halogenmethoxymethyl, Halogenmethoxyhalogenmethyl, Methoxyhalogenmethyl oder Cyano bedeuten; oder

nur einer der Reste R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung hat, der andere Rest Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl, Halogen- (C_1-C_2) -alkyl, Cyclopropyl, Methoxy oder Ethoxy bedeutet; und

R³ und R⁴ jeweils Wasserstoff bedeuten.

- 8. Verbindungen gemäß Anspruch 7, in welcher
- A Wasserstoff bedeutet;
- R¹ Methoxymethyl bedeutet;
- R² Halogen, Cyano oder Methoxy bedeutet und
- R³ und R⁴ jeweils Wasserstoff bedeuten.
- 9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel VIII gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel X

$$\begin{array}{c|c}
R^2 & R^3 \\
R^1 & R^4
\end{array}$$
(X)

in welcher R^1 , R^2 , R^3 und R^4 wie in Anspruch 7 definiert sind und R' ein Substituent am Benzyl ist, reduziert.

- 10. Mittel enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 und mindestens ein Formulierungsmittel.
- 11. Fungizides Mittel gemäß Anspruch 10, enthaltend eine fungizid wirksame Menge mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zusammen mit den für diese Anwendung üblichen Zusatz- oder Hilfsstoffen.

- 12. Insektizides, akarizides, ixodizides oder nematizides Mittel gemäß Anspruch 10, enthaltend eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zusammen mit den für diese Anwendung üblichen Zusatz- oder Hilfsstoffen.
- 13. Pflanzenschutzmittel, enthaltend eine fungizid, insektizid, akarizid, ixodizid oder nematizid wirksame Menge mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 und mindestens einem weiteren Wirkstoff, vorzugsweise aus der Reihe der Fungizide, Insektizide, Lockstoffe, Sterilantien, Akarizide, Nematizide und Herbizide zusammen mit den für diese Anwendung üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen.
- 14. Mittel zur Anwendung im Holzschutz oder als Konservierungsmittel in Dichtmassen, in Anstrichfarben, in Kühlschmiermitteln für die Metallbearbeitung oder in Bohr- und Schneidölen, enthaltend eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zusammen mit den für diese Anwendungen üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen.
- 15. Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder Mittel gemäß Anspruch 10, zur Anwendung als Tierarzneimittel, vorzugsweise bei der Bekämpfung von Endo- oder Ektoparasiten.
- 16. Verfahren zur Herstellung eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wirkstoff und die weiteren Zusätze zusammen gibt und in eine geeignete Anwendungsform bringt.
- 17. Verwendung einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 10, 11, 13 und 14 als Fungizid.

WO 96/10016 PCT/EP95/03636

71

- 18. Verwendung einer Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 10, 11 und 14 als Holzschutzmittel oder als Konservierungsmittel in Dichtmitteln, in Anstrichfarben, in Kühlschmiermitteln für die Metallbearbeitung oder in Bohrund Schneidölen.
- 19. Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf diese oder die von ihnen befallenen Pflanzen, Flächen oder Substrate oder auf Saatgut eine fungizid wirksame Menge einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 10, 11, 13 und 14 appliziert.
- 20. Verfahren zur Bekämpfung von Schadinsekten, Acarina, Mollusken und Nematoden, bei welchem man auf diese oder die von ihnen befallenen Pflanzen, Flächen oder Substrate eine wirksame Menge einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 10, 11 und 13 appliziert.
- 21. Verwendung von Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 10, 11 und 13 zur Bekämpfung von Schadinsekten, Acarina, Mollusken und Nematoden.
- 22. Saatgut, behandelt oder beschichtet mit einer wirksamen Menge einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 10, 11 und 13.

C07D213/75 IPC 6 CO7D213/80 C07D213/85 C07D401/12 C07D413/12 C07D417/12 A01N43/40 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 CO7D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category * Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. X WO, A, 93 04580 (DOWELANCO) 18 March 1993 1-22 cited in the application see the whole document X EP, A, O 540 472 (CIBA-GEIGY AG) 5 May 1993 1-22 see compound Nr. 1.11 see claims X EP,A,O 436 348 (IMPERIAL CHEMICAL 1,10,11, INDUSTRIES PLC) 10 July 1991 16,17 see claims; table I, X WO,A,82 00401 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 18 February 1982 see page 17; claims X Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: "I later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention filing date cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another "Y" document of particular relevance; the claimed invention citation or other special reason (as specified) cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed '&' document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 16. 11. 95 6 November 1995 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016 Bosma, P

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter mal Application No
PCT/EP 95/03636

		PCI/EP S	95/03636
	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
tegory *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.
	CHEMICAL ABSTRACTS. REGISTRY HANDBOOK - NUMBER SECTION. PRINTED ISSUES + MICROFILM, COLUMBUS US see CAS RN 15827-84-6 and 98139-15-2		7
\	EP,A,O 314 427 (ICI AMERICAS INC) 3 May 1989		1,10,11, 16,17
	see claims; table I		·
	·		
	'		
	g"		
		· ·	
	'		
	"		
	,		
•	× .		
	,		
	·		
	1		
	#		
	4		
	· •		

Box I	Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)
This inte	rnational search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:
1.	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
	;
2.	Claims Nos.: Claims 1-6, 10-22 (not fully searched) because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
radica search	bject matter of the claims covers a wide range of chemically very different als. Hence, a complete search is not possible for reasons of economy and the report has to be seen as incomplete. (See PCT Search Guidelines, III, 3.6.7). Based on the essence and inventive concept of the present application, Claims Nos.: the search was limited to the examples and the indicated claims. because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Box II	Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)
This Inte	ernational Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
	· ·
	·
	·
	·
	t.
1.	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.	As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
1 .	
4.	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Remari	K on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
1	No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Internal Application No
PCT/EP 95/03636

Patent document cited in search report	Publication date	Patent : memb	Publication date	
WO-A-9304580	18-03-93	AU-B-	662017	17-08-95
		AU-A-	2641892	05-04-93
		AU-B-	659498	18-05-95
		AU-A-	2643092	05-04-93
		CA-A-	2094907	04-03-93
		CA-A-	2095332	04-03-93
		EP-A-	0555469	18-08-93
		EP-A-	0556381	25-08-93
		HU-A-	68647	28-07-95
		JP-A-	5221990	31-08-93
	- 3-	JP-T-	6501715	24-02-94
		PL-A-	299184	05-04-94
		WO-A-	9305050	18-03-93
		US-A-	5399564	21-03-95
EP-A-0540472	05-05-93	AU-A-	2747492	06-05-93
		CA-A-	2081811	02-05-93
		JP-A-	5271172	19-10-93
		TR-A-	26374	15-03-95
		US-A-	5358957	25-10-94
		US-A-	5439908	08-08-95
		ZA-A-	9208395	03-05-93
EP-A-0436348	10-07-91	AU-B-	6831690	11-07-91
		CN-A-	1053232	24-07-91
		CZ-A-	9006936	18-01-95
		HU-B-	208904	28-02-94
•		JP-A-	7070073	14-03-95
		PL-B-	165899	28-02-95
		US-A-	5126338	30-06-92
W0-A-8200401	18-02-82	BE-A-	889773	28-01-82
		EP-A-	0056807	04-08-82
		GB-A-	2091735	04-08-82
EP-A-0314427	03-05-89	US-A-	4992503	12-02-91
•		AU-B-	2448388	04-05-89
		JP-A-	1157967	21-06-89

C07D213/75 C07D213/80 C07D213/85 CO7D413/12 C07D401/12 C07D417/12 A01N43/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüßstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultuerte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

x	WO,A,93 04580 (DOWELANCO) 18. März 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-22
x		
	EP,A,O 540 472 (CIBA-GEIGY AG) 5. Mai 1993 siehe Verb. Nr. 1.11 siehe Ansprüche	1-22
x	EP,A,O 436 348 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 10. Juli 1991 siehe Ansprüche; Tabelle I	1,10,11, 16,17
x	WO,A,82 00401 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 18. Februar 1982 siehe Seite 17; Ansprüche -/	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X

Siche Anhang Patentfamilie X

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- Veröffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, aher nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Priontätsdatum veröffentlicht worden ist
- Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit berühend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- ·&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internauonalen Recherche

Fax: (+31-70) 340-3016

6. November 1995

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

Bosma, P

16. 11. 95

Bevollmächtigter Bediensteter

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte, males Aktenzeichen
PCT/EP 95/03636

ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		1	
	ngabe der in Betrachi ko	ommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
NUMBER SECTION. PRINTED ISSUES MICROFILM, COLUMBUS US	+		7
1989	IC) 3. Mai		1,10,11, 16,17
	•		
	d	-34	
		-	
		,	
•	;		
	ü		
	, s		
			*
·	j	'.	
	;		
•			
	i .		
	. ;]		
	4		
	*		
•			
	d		
. •	4		
	CHEMICAL ABSTRACTS. REGISTRY HAN UMBER SECTION. PRINTED ISSUES MICROFILM, COLUMBUS US siehe CAS RN 15827-84-6 und 981 EP,A,O 314 427 (ICI AMERICAS IN 1989 siehe Ansprüche; Tabelle I	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Detracht ker CHEMICAL ABSTRACTS. REGISTRY HANDBOOK – NUMBER SECTION. PRINTED ISSUES + MICROFILM, COLLUMBUS US siehe CAS RN 15827-84-6 und 98139-15-2 EP,A,O 314 427 (ICI AMERICAS INC) 3. Mai 1989 siehe Ansprüche; Tabelle I	Dezichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Dietracht kommenden Teile CHEMICAL ABSTRACTS. REGISTRY HANDBOOK - NUMBER SECTION. PRINTED ISSUES + MICROFILM, COLUMBUS US siehe CAS RN 15827-84-6 und 98139-15-2 EP,A,O 314 427 (ICI AMERICAS INC) 3. Mai 1989 siehe Ansprüche; Tabelle I

Feld I	Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 1 auf Blatt 1)
	rtikel 17(2)2) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:
	Ansprüche Nr. weil Sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
	•
2 A	Ansprüche Nr. 1-6, 10-22 (unvollständig recherchierte Patentansprüche) weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, laß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich r Gegenstand der Ansprüche umfasst einen zu grossen Bereich von chemisch grund-
	rschiedenen Resten. Daher ist eine vollständige Recherche aus ökonomischen Grün-
der	n nicht möglich und ist der Recherchenbericht nicht als vollständig anzusehen.
(Si Ge i	iehe PCT Richtlinien für die Recherche III, 3.6 und 3.7). In Anlehnung an den ist und das erfinderische Konzept der vorliegenden Ammeldung ist die Recherche auf
3.	ist und das erfinderische Konzept der vorliegenden Anmeldung ist die Recherche aut Ansprüche Nr. die Beispiele und die angegebenen Ansprüche beschränkt worden . weiles sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.
Feid II	Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)
Die intern	nationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:
	•
ļ. m,	Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser
,. m	internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche der internationalen Anmeldung.
	· .
	Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Internationale Recherchenbehörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
i i	Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche der internationalen Anmeldung, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
,,	Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recher- chenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen er- faßt:
Bemerkun	ngen hinsichtlich eines Widerspruchs Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
	Die Zahlung zusätzlicher Gebühren erfolgte ohne Widerspruch.
ı	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichu...een, die zur selben Patentfamilie gehoren

Inter males Aktenzeichen
PCT/EP 95/03636

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er Patentfar	Datum der Veröffentlichung	
WO-A-9304580	18-03-93	AU-B-	662017	17-08-95
		AU-A-	2641892	05-04-93
		AU-B-	659498	18-05-95
		AU-A-	2643092	05-04-93
		CA-A-	2094907	04-03-93
		CA-A-	2095332	04-03-93
	•	EP-A-	0555469	18-08-93
		EP-A-	0556381	25-08-93
		HU-A-	68647	28-07-95
		JP-A-	5221990	31-08-93
	•	JP-T-	6501715	24-02-94
		PL-A-	299184	05-04-94
		WO-A-	9305050	18-03-93
		US-A-	5399564	21-03-95
EP-A-0540472	05-05-93	AU-A-	2747492	06-05-93
•		CA-A-	2081811	02-05-93
		JP-A-	5271172	19-10-93
		TR-A-	26374	15-03-95
		US-A-	5358957	25-10-94
		US-A-	5439908	08-08-95
		ZA-A-	9208395	03-05-93
EP-A-0436348	10-07-91	AU-B-	6831690	11-07-91
		CN-A-	1053232	24-07-91
		CZ-A-	9006936	18-01-95
		HU-B-	208904	28-02-94
•		JP-A-	7070073	14-03-95
		PL-B-	165899	28-02-95
		US-A-	5126338	30-06-92
WO-A-8200401	18-02-82	BE-A-	889773	28-01-82
		EP-A-	0056807	04-08-82
		GB-A-	2091735	04-08-82
EP-A-0314427	03-05-89	US-A-	4992503	12-02-91
		AU-B-	2448388	04-05-89
		JP-A-	1157967	21-06-89